

Université de Paris

FACULTE DE PHARMACIE

Série *U* N° 4

Contribution à l'Étude de l'Aurothiosulfate de Plomb

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de

Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le

1938

PAR

Simonne COURTOIS

JURY

MM. LEBEAU, *Président.*
PICON, *Professeur,*
CHARONNAT, *Maître de Conférence.*

GAP

Louis JEAN, imprimeur-éditeur
6, Avenue de Provence

—
1938

Université de Paris

FACULTE DE PHARMACIE

Série N°

Contribution à l'Étude
de
l'Aurothiosulfate de Plomb

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de

Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le

1938

PAR

Simonne COURTOIS

JURY { MM. LEBEAU, *Président.*
PICON, *Professeur,*
CHARONNAT, *Maître de Conférence.*

GAP

Louis JEAN, imprimeur-éditeur
6, Avenue de Provence

1938

Personnel de la Faculté de Pharmacie de Paris

ADMINISTRATION

MM. GUERIN, *Doyen*, O. ✱, ☼ I.
 P. LEBEAU, *Assesseur*, O. ✱, ☼ I. Membre de l'Institut.
 P. DESPORT, *Secrétaire*, ✱, ☼ I.

PROFESSEURS

MM. GUERIN, O. ✱, ☼ I.	Botanique générale.
LEBEAU, O. ✱, ☼ I. Membre de l'Institut.	Pharmacie chimique.
GORIS, O. ✱, ☼ I.	Pharmacie galénique.
DAMIENS, ✱, ☼ I.	Chimie minérale.
HERISSEY, O. ✱, ☼ I.	Chimie biologique.
SOMMELET, ✱, ☼ I.	Chimie organique.
LUTZ, ✱, ☼ I.	Cryptogamie et Microbiologie.
FABRE, ✱, ☼ I.	Toxicologie.
LAUNOY, O. ✱, ☼ I.	Zoologie.
DELABY, ✱, ☼ I.	Chimie analytique.
PICON, ☼ I.	Physique.
MASCRÉ, ☼ I.	Histoire naturelle des médicaments simples d'origine végétale.

Doyen honoraire : M. RADAIS, O. ✱, ☼ I.

Professeurs honoraires :

MM. BEHAL, G. O. ✱ ☼ I. et DELEPINE, O. ✱, ☼ I., membres de l'Institut,
 GUERBET, ✱, ☼ I., PERROT, C. ✱, ☼ I., COUTIERE, O. ✱, ☼ I.,
 BOUGAULT, O. ✱, ☼ I. et TASSILLY, O. ✱, ☼ I.

MAITRES DE CONFERENCE

MM. BACH, ☼ I.	Microbiologie.
FLEURY, ☼ I.	Hydrologie et Hygiène.
BEDEL, ☼ I.	Minéralogie et Législation et Déontologie pharmaceutiques.
REGNIER, ☼ I.	Parasitologie.
CHARONNAT, ☼ I.	Chimie et Pharmacie Chimique.
JANOT	Pharmacie galénique et biologie végétale.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. X	Travaux pratiques de 1 ^{re} année	Chimie générale et pharmaceutique.
X	Travaux pratiques de 2 ^e et 3 ^e année.	Chimie analytique.
X		Micrographie.
X		Physique.
DEVAL, ✱, ☼ I.		Microbiologie.

Bibliothécaire en Chef : M. GARNIER, ☼ A.



A MONSIEUR LE PROFESSEUR LEBEAU

Membre de l'Institut
Professeur de Pharmacie Chimique

Hommage très respectueux.

Personnel de la Direction des Postes de Paris

Le Directeur des Postes de Paris a l'honneur de vous adresser ci-joint le rapport annuel sur l'état de la Direction des Postes de Paris pour l'année 1900.

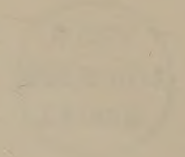
Le rapport est divisé en deux parties : la première partie contient les renseignements généraux sur l'état de la Direction des Postes de Paris, et la seconde partie contient les renseignements particuliers sur les différents services de la Direction des Postes de Paris.

Le rapport est divisé en deux parties : la première partie contient les renseignements généraux sur l'état de la Direction des Postes de Paris, et la seconde partie contient les renseignements particuliers sur les différents services de la Direction des Postes de Paris.

Le rapport est divisé en deux parties : la première partie contient les renseignements généraux sur l'état de la Direction des Postes de Paris, et la seconde partie contient les renseignements particuliers sur les différents services de la Direction des Postes de Paris.

Le rapport est divisé en deux parties : la première partie contient les renseignements généraux sur l'état de la Direction des Postes de Paris, et la seconde partie contient les renseignements particuliers sur les différents services de la Direction des Postes de Paris.

Le rapport est divisé en deux parties : la première partie contient les renseignements généraux sur l'état de la Direction des Postes de Paris, et la seconde partie contient les renseignements particuliers sur les différents services de la Direction des Postes de Paris.



A MONSIEUR LE PROFESSEUR PICON

Professeur de Physique
Pharmacien des Hôpitaux de Paris

*Bien faible témoignage de ma
profonde gratitude et de mon
très respectueux attachement.*

A MONSIEUR CHARONNAT

Maître de Conférences

Pharmacien des Hôpitaux de Paris

Hommage respectueux

A M A M E R E

Introduction

Quatre aurothiosulfates métalliques ont déjà été décrits : ce sont le sel de sodium que FORDOS et GÉLIS ⁽¹⁾ isolèrent en 1845, les dérivés de la quinine, du calcium et de l'ammonium que M. PICON ⁽²⁾ prépara en 1935.

Le procédé qui a permis d'avoir les composés du sodium et du calcium consiste à faire réagir l'acide chloroaurique sur l'hyposulfite du métal correspondant.

Le sel de quinine a été obtenu à partir de l'aurothiosulfate de sodium par double décomposition avec le chlorhydrate de quinine.

Enfin, c'est par action de l'ammoniaque sur le corps précédent que le dérivé de l'ammonium a été isolé.

Lorsqu'on veut généraliser les méthodes de préparation que nous venons de rappeler, on constate que la première, celle de FORDOS et GÉLIS, n'est pas applicable dans tous les cas. En effet, certains hyposulfites ne peuvent être utilisés par suite de leur instabilité, ou de leur insolubilité dans l'eau.

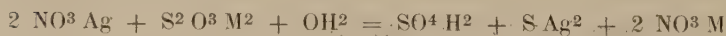
D'autre part, peu de sels métalliques forment directement, par double décomposition avec l'aurothiosulfate de sodium, des corps faciles à isoler. Cependant, FORDOS

et GÉLIS ont signalé que l'on pouvait obtenir par ce procédé, le sel de baryum. HIMLY ⁽³⁾ a indiqué, que l'aurothiosulfate de sodium donnait un précipité avec les sels de plomb et d'argent.

Nous avons repris cette observation, que l'auteur n'avait d'ailleurs pas poussée plus avant. Nous avons remarqué que tous les aurothiosulfates métalliques connus, excepté celui de quinine étaient très solubles dans l'eau. Il paraissait intéressant d'entreprendre l'étude d'un composé insoluble, car on pouvait espérer que celle-ci apporterait des faits nouveaux sur la constitution chimique de ces corps.

Nous avons vérifié l'expérience de HIMLY et constaté qu'avec le nitrate ou l'acétate neutre de plomb, l'aurothiosulfate de sodium fournit un précipité blanc.

L'azotate d'argent détermine aussi la formation d'un corps insoluble, mais celui-ci paraît souillé par la présence d'une certaine quantité d'impuretés, il présente une coloration brun noirâtre et la liqueur devient très nettement acide au tournesol. Ceci conduit à penser que l'aurothiosulfate de sodium réagit, dans ce cas, de la même manière que les hyposulfites, pour lesquels BODNAZ ⁽⁴⁾ a indiqué le schéma de décomposition suivant :



Nous avons donc porté tous nos efforts sur le sel de plomb qui paraissait se former par double décomposi-

tion, mais dont l'isolement a présenté de sérieuses difficultés.

Le plan que nous nous proposons de suivre pour relater les résultats de ce travail est le suivant :

Introduction.

I. — Préparation de l'aurothiosulfate de sodium. Rappel des différentes méthodes proposées et description de celle que nous avons utilisée.

II. — Procédés de dosage ayant servi à déterminer la composition centésimale des corps isolés.

III. — Recherches effectuées en vue d'obtenir l'aurothiosulfate de plomb.

Exposé des raisons pour lesquelles le procédé de FORDOS et GÉLIS n'a pu être employé.

A) Action de l'acétate neutre de plomb sur l'aurothiosulfate de sodium. Réactions réalisées avec des solutions concentrées, puis avec des liqueurs étendues.

B) Action du nitrate de plomb sur l'aurothiosulfate de sodium. Résultats fournis par les solutions diluées. Méthode de préparation de l'aurothiosulfate de plomb et étude de l'influence du degré alcoolique sur la précipitation de ce corps. Expériences diverses effectuées avec des solutions concentrées.

IV. — Propriétés de l'aurothiosulfate de plomb.

Etude de l'action de divers réactifs, puis interprétation des résultats au point de vue de la constitution chimique de ces corps.

Conclusions.

*
**

Avant de commencer l'exposé de ces recherches, nous tenons à exprimer à Monsieur le Professeur LEBEAU, Membre de l'Institut, notre très vive gratitude et nos remerciements les plus respectueux pour le grand honneur qu'il nous a fait en acceptant la présidence de cette thèse.

Que Monsieur le Professeur PICON, qui nous a indiqué le sujet de ce travail, veuille bien agréer l'expression de nos sentiments de respectueuse reconnaissance et croire à l'assurance de notre profond attachement. Nous ne saurions oublier que si cette étude a pu être menée à bonne fin, c'est grâce aux précieux conseils et aux encouragements qu'il nous a constamment prodigués. L'intérêt qu'il nous a toujours témoigné a fait aussi que les années passées dans son laboratoire ont été pour nous la plus profitable des leçons, et que nous emportons de celles-ci un souvenir qui restera parmi nos plus chers.

Nous adressons également nos respects et notre reconnaissance à Monsieur le Maître de Conférence CHARONNAT qui a consenti à être membre de notre jury.

CHAPITRE PREMIER

Préparation de l'aurothiosulfate de sodium

L'aurothiosulfate de sodium, que nous avons utilisé pour réaliser toutes nos expériences, a été préparé d'après la technique de BROWN ⁽⁵⁾. Nous décrirons donc cette méthode, mais nous indiquerons aussi d'autres procédés qui ont été préconisés par divers auteurs.

FORDOS et GÉLIS ⁽¹⁾ isolèrent ce sel en traitant par l'alcool le mélange qui servait à fixer les images Daguerriennes. Celui-ci était obtenu en versant une solution de chlorure d'or dans une solution d'hyposulfite de sodium jusqu'à coloration jaune persistante.

MOISSAN ⁽⁶⁾ fait réagir deux molécules de chlorure d'or sur quatre molécules d'hyposulfite de sodium et fixe le titre de la première liqueur à 2 %. Le produit est isolé par précipitation alcoolique, puis, afin de le purifier, repris avec de l'eau et, après filtration de cette solution, séparé à nouveau au moyen de l'alcool.

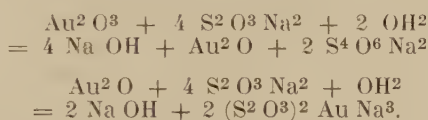
En 1926, les américains MAC CLUSKEY et EICHELBERGER ⁽⁷⁾ indiquent que le chlorure d'or réagit sur l'hyposulfite de sodium en donnant différentes substances et très peu de produit pur. Ils obtiendraient cependant, un rendement de 90 à 95 % en substituant au chlorure d'or, soit l'aurichlorure de coesium, soit une solution d'aurochlorure de sodium. Le composé formé est ensuite insolubilisé par addition d'alcool.

En 1927, BROWN ⁽⁵⁾ propose un nouveau procédé. Nous l'avons adopté, car il permet d'avoir un corps pur avec un rendement satisfaisant.

Cet auteur dissout 41 gr. 2 d'acide chloroaurique, soit un dixième de la molécule $\text{Au Cl}_3 \cdot 3 \text{Cl H}$ dans 75 centimètres cubes d'eau, il met ensuite de la lessive de soude jusqu'à réaction légèrement alcaline et commencement de précipitation de l'oxyde d'or. La liqueur est alors versée dans une solution d'hyposulfite de sodium obtenue en traitant 108 grammes de sel par 200 centimètres cubes d'eau. Cette quantité correspond à la proportion d'or précédemment indiquée et représente quatre dixièmes de la molécule avec un excès de 10 %. Le mélange des deux solutions est effectué à la température de la glace fondante. Le sel d'or est ajouté lentement, par petites quantités. Après chaque addition, on agite et l'on attend que la coloration jaune pâle de la liqueur aurique ait disparu. Lorsque l'opération est terminée, on remue encore pendant quelques minutes, puis on verse goutte à goutte une solution d'acide ni-

trique pur renfermant 252 grammes par litre. La fin de la réaction est indiquée par le fait qu'une nouvelle goutte ne produit plus de coloration rouge. Le mélange final est incolore, neutre au tournesol. On le filtre pour le débarrasser de la petite quantité de soufre qui se trouve en suspension, puis on précipite par 4 volumes d'alcool à 90°. L'aurothiosulfate de sodium isolé est purifié par dissolution dans l'eau puis, après filtration de cette liqueur, séparé à nouveau par l'alcool fort.

D'après l'auteur, les équations suivantes représenteraient les réactions qui prennent naissance.



L'hyposulfite de sodium employé en excès serait donc partiellement transformé en tétrathionate, ce qui rendrait compte du passage de l'or de l'état trivalent à la monovalence.

En appliquant cette méthode, nous avons obtenu des rendements voisins de 75 %. Les produits isolés ont fourni à l'analyse les chiffres numériques suivants :

S %	Au %
24,14	38,33
24,95	37,57
24,78	37,10
25,08	37,87
25,15	38,18
Théorie pour $\text{S}^2\text{O}^3\text{Au}^2, 3 \text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2 4 \text{OH}^2$:	
24,34	37,45

Nous terminerons cet exposé en signalant le brevet, pris en 1933, par les Etablissements MARRET, BONNIN, LEBEL et GUIEN ⁽⁸⁾. La modification apportée consiste à remplacer la solution aqueuse de chlorure d'or par une liqueur alcoolique. Le produit serait remarquablement pur. On réaliserait aussi une économie d'alcool et de temps car les manipulations sont notablement simplifiées.

CHAPITRE II

Procédés de dosage utilisés

Avant d'aborder l'étude de l'action des sels de plomb sur l'aurothiosulfate de sodium, nous indiquerons les méthodes de dosage employées au cours de ce travail.

Pour déterminer la composition centésimale des corps isolés, nous aurons à faire le pourcentage du soufre, de l'oxygène, de l'or et du plomb. Il sera aussi intéressant de connaître la proportion de sodium, car cet élément constitue la principale impureté des composés recueillis.

Le dosage du soufre et des deux métaux est effectué sur la même prise d'essai.

Dosage du Plomb. — L'oxydation du produit, au moyen du brome en présence d'eau, fournit de l'acide sulfurique dont une partie se combine au plomb qui, de ce fait, est insolubilisé, l'autre reste en solution. La quantité d'acide formé est suffisante pour permettre d'isoler la totalité du plomb à l'état de sulfate, car dans les corps que nous avons analysés, le soufre se trouve

le plus souvent sous forme d'hyposulfite, parfois d'hypo-sulfite souillé de traces de sulfure d'or.

Quarante à cinquante centigrammes de sel sont pesés dans une fiole d'Erlenmeyer, puis traités par un excès de brome en présence d'eau. Après 15 à 30 minutes de contact, la désagrégation du produit est totale. Le brome restant est alors chassé par ébullition lente au bain de sable.

Le précipité de sulfate de plomb est recueilli selon le procédé habituel : la liqueur après élimination totale du brome est refroidie, puis additionnée de deux fois son volume d'alcool à 90°. Après 2 heures de repos, l'insoluble est entraîné sur un filtre sans cendres, lavé avec de l'alcool à 90° étendu de son volume d'eau, puis mis à dessécher. On calcine séparément le filtre et le précipité. Les cendres du premier, ainsi que le résidu du second, sont humectés par quelques gouttes d'acides nitrique et sulfurique. L'excès d'acide est ensuite chassé par chauffage doux, puis on calcine de nouveau.

La porportion de métal est calculée d'après le poids de sulfate de plomb obtenu.

Dosage du Soufre. — La pesée précédente permet de connaître une portion du soufre, mais la majeure partie de ce métalloïde est restée en solution, à l'état d'acide sulfurique. On précipite sous forme de sulfate de baryum. La liqueur, préalablement acidifiée par une dizaine de gouttes d'acide chlorhydrique pur, est portée

à début d'ébullition. On verse alors 15 à 20 centimètres cubes d'une solution à 10 % de chlorure de baryum également bouillante. Le tout est ensuite maintenu au bain-marie à 100° pendant deux heures. Après refroidissement, le précipité est recueilli sur un filtre sans cendres, lavé avec de l'alcool à 40°, puis mis à dessécher et calciné. Avant de peser, le résidu est repris avec quelques gouttes d'acides nitrique et sulfurique puis, après évaporation de l'excès d'acide, calciné à nouveau.

L'Oxygène a toujours été calculé d'après la quantité de soufre, en supposant que celui-ci était sous forme d'hyposulfite, sauf dans les cas, où la coloration nettement brune du produit, indiquait la présence de sulfure.

Dosage de l'Or. — La solution provenant des dosages précédents est additionnée de sulfhydrate d'ammonium. On vérifie que la précipitation s'effectue finalement en présence d'un léger excès d'acide. Le sulfure d'or obtenu est ensuite recueilli, il donne par calcination de l'or métallique.

Dosage du Sodium. — Cet élément est pesé à l'état de sulfate.

La solution qui a servi aux déterminations précédentes peut être utilisée. Il faut alors y ajouter une quantité suffisante d'acide sulfurique pour éliminer la totalité du baryum, apporté par le chlorure de ce métal versé

en excès. Après filtration, la liqueur, mise à évaporer, donne un résidu qui est calciné, puis pesé.

On peut aussi opérer sur une autre prise d'essai, avec laquelle on effectue seulement le dosage du plomb et de l'or, puis, après acidification du liquide par l'acide sulfurique, on évapore et calcine comme précédemment.

Dans tous les cas, nous avons vérifié que le résidu pesé, repris par un peu d'eau distillée se dissout intégralement et donne une liqueur qui précipite très abondamment avec le réactif de STRENG, c'est-à-dire par une solution acétique d'acétate d'uranium et de magnésium.

CHAPITRE III

Recherches sur la préparation de l'aurothiosulfate de plomb

HIMLY, sans isoler les composés qui prenaient naissance, avait constaté que l'aurothiosulfate de sodium fournissait un précipité avec les sels de plomb. Cette observation devait donc nous amener à utiliser des corps solubles comme l'acétate neutre de plomb ou le nitrate.

Avant d'exposer les résultats que nous avons obtenus, en opérant par double décomposition, nous signalerons que nous avons aussi songé à employer le procédé de FORDOS et GÉLIS, mais que celui-ci n'a pu être appliqué ici, pour les raisons que nous allons indiquer.

Le problème qui se posait était le suivant : préparer l'hyposulfite de plomb, faire réagir sur celui-ci l'acide chloraurique, puis séparer du mélange l'aurothiosulfate de plomb formé.

L'hyposulfite de plomb est connu, il s'obtient et se conserve facilement. Il est insoluble dans l'eau, mais

se dissout dans les liqueurs étendues d'hyposulfites alcalins. Cette solubilité est d'ailleurs faible et devient pénible après une dessiccation du produit. Comme elle est due à la formation de sels doubles, nous avons pensé substituer avantageusement au premier composé un hyposulfite de plomb et de sodium. De nombreux corps possédant cette constitution ont été décrits, mais seul le dérivé répondant à la formule $\text{S}^2\text{O}^3 \text{Au}^2$, $2 \text{S}^2\text{O}^3 \text{Na}^2$ paraît avoir une composition constante. La préparation indiquée par FOGH permet de l'isoler aisément. Comme le précédent, il est insoluble dans l'eau et ne se dissout que dans les solutions diluées d'hyposulfites et d'acétates alcalins.

Que l'on utilise l'hyposulfite de plomb ou un hyposulfite double de plomb et de sodium, le procédé de FORDOS et GÉLIS ne permet pas d'avoir l'aurothiosulfate de plomb, sans être en présence du sel correspondant de sodium. Dans ces conditions, la question du rendement étant mise à part, cette méthode ne devient pratiquement utilisable que si ces deux composés peuvent être assez facilement séparés. Or, comme nous le verrons, l'aurothiosulfate de plomb est un corps insoluble, mais il reste cependant dissous. Si on veut l'isoler par addition d'alcool ou de tout autre solvant neutre, on précipite en même temps de l'aurothiosulfate de sodium qu'il est difficile d'éliminer.

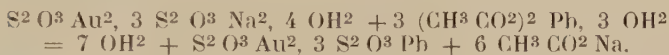
Ces considérations expliquent que toutes les expériences réalisées en vue d'obtenir l'aurothiosulfate de plomb, et que nous allons exposer, seront uniquement

l'application de la méthode par double décomposition.

Sur l'aurothiosulfate de sodium préparé d'après le procédé précédemment décrit, nous avons ainsi fait réagir l'acétate neutre de plomb et le nitrate.

A. ACTION DE L'ACETATE NEUTRE DE PLOMB SUR L'AUROTHIOSULFATE DE SODIUM

L'action de double décomposition sur l'aurothiosulfate de sodium pourrait s'effectuer selon l'équation théorique suivante :



Soit pour 1.052 gr. 926 d'aurothiosulfate de sodium, 1.137 gr. 94 d'acétate neutre de plomb.

Le sel de plomb utilisé est un produit pur industriel, dont nous avons continué la purification par des cristallisations successives.

L'étude de la préparation du sel d'or a été faite en prenant d'abord des solutions concentrées, puis diluées.

1° Solutions concentrées

Lorsqu'on mélange des liqueurs concentrées d'aurothiosulfate de sodium et d'acétate neutre de plomb, une coloration jaune très claire apparaît, puis il se forme un précipité persistant blanc crème. Le liquide surna-

geant est incolore, rigoureusement neutre au tournesol. Les solutions dont nous avons fait usage possédaient des dilutions telles, qu'une molécule d'aurothiosulfate de sodium est dissoute dans un litre d'eau, et trois molécules d'acétate neutre de plomb dans deux litres du même liquide. La deuxième solution se trouve être saturée à 0°.

Nous avons opéré en refroidissant à 0° avec de la glace fondante, et sur des quantités de sels correspondant au millième des proportions théoriques indiquées pour l'équation ci-dessus.

Le corps insoluble blanc crème qui prend naissance lorsqu'on verse la solution d'acétate neutre de plomb dans celle d'aurothiosulfate de sodium, a été recueilli par filtration sur un entonnoir de porcelaine à plaque perforée, puis lavé avec 6 à 8 centimètres cubes d'eau et un égal volume d'alcool à 90°. L'eau et l'alcool, employés pour le lavage, ont été préalablement mis à refroidir dans la glace fondante.

Après un séjour dans le vide en présence d'un desséchant, ce composé possède une coloration blanc jaunâtre. Il renferme du plomb, du soufre, des traces d'or.

Les résultats fournis par l'analyse sont les suivants :

Préparations N°	S. %	O % calculé d'après S.	Au. %	Pb. %	Na. %	Total
I	13,20	9,9	2,45	63,28		88,83
	13,27	9,95	0,45	62,45	0,98	87,10
II	12,83	9,60	1,20	60,40	2,16	86,28

Ces chiffres, nous permettent de conclure que le corps ayant spontanément précipité, est un sel de plomb. Les quantités d'or très faibles et d'ailleurs variables, que

nous avons retrouvées, paraissent dues à la présence d'une impureté, vraisemblablement constituée par des traces de sulfure d'or.

Le dérivé qui se forme ainsi, n'est pas de l'hyposulfite de plomb comme on serait tenté de le supposer tout d'abord. En effet, la composition centésimale de ce produit est la suivante : S (20,07), Pb (64,88).

Le corps analysé possède donc une teneur en soufre nettement plus faible. De plus, le total des pourcentages des résultats analytiques est toujours inférieur à 100; celui-ci varie de 86,28 à 88,83, soit en moyenne 87,40.

Il faut donc admettre que tout le plomb n'est pas à l'état d'hyposulfite et qu'une partie est restée combinée à de l'acide acétique. L'expérience a confirmé cette façon de penser.

Le sel traité par l'acide sulfurique étendu de quatre fois son volume d'eau donne, par distillation, une liqueur dans laquelle nous avons pu caractériser l'acide acétique par les réactions à l'anhydride arsénieux et au perchlorure de fer.

Le produit serait donc une combinaison d'hyposulfite de plomb avec de l'acétate. Les chiffres rassemblés dans le tableau précédent, nous autorisent à penser que nous avons obtenu le composé $2 \text{S}^2\text{O}_3\text{Pb} \cdot (\text{CH}_3\text{CO}_2)^2 \text{Pb}$, déjà isolé par LEMOULT ⁽⁹⁾, dont la composition centésimale suivante :

S	O	Pb	$(\text{CH}_3\text{CO}_2)^2$
13,30	9,97	64,49	12,24

s'accorde assez bien avec nos résultats d'analyse.

Le sel préparé par cet auteur est cristallisé. Or, le corps que nous avons recueilli, examiné au microscope, présente de nombreux bâtonnets allongés avec, de place en place, quelques masses grisâtres qui peuvent être considérées comme des impuretés.

Le mélange de solutions concentrées d'acétate neutre de plomb et d'aurothiosulfate de sodium détermine donc la précipitation d'un corps ayant pour formule $2 \text{S}^2\text{O}^3\text{Pb} \cdot (\text{CH}^3\text{CO}^2)^2 \text{Pb}$, et ceci entraîne pour la molécule d'aurothiosulfate la perte d'une partie de son soufre. Nous nous sommes proposés de fixer la valeur maxima que peut atteindre cette élimination.

Sur des quantités d'aurothiosulfate de sodium correspondant au millième du poids moléculaire de ce sel, nous avons fait réagir une proportion d'acétate neutre de plomb égale au double de celle qui serait nécessaire pour obtenir la décomposition théorique.

Les poids d'insolubles, recueillis dans ces conditions, ont été les suivants :

Préparations N°	Poids de $2 \text{S}^2 \text{O}^3 \text{Pb}, (\text{CH}^3 \text{CO}^2)^2 \text{Pb}$, recueilli
I	0 gr. 5242
II	0 gr. 4469
IV	0 gr. 5048
V	0 gr. 5794

Ces expériences montrent qu'en moyenne, 50 centigrammes d'hyposulfite acétate de plomb sont précipités.

Nous déduisons de ces résultats que, pour une molécule d'aurothiosulfate de sodium, le poids d'insoluble

que l'on recueillerait serait approximativement de 500 grammes, soit une demie-molécule du composé $2 \text{ S}^2 \text{ O}^3 \text{ Pb. (CH}^3 \text{ CO}^2)^2 \text{ Pb}$, dont le poids moléculaire est 963 gr. 84. En ce qui concerne le soufre, ceci correspond à la précipitation d'une molécule d'hyposulfite sur les quatre qui entrent dans la constitution de l'aurothio-sulfate de sodium. On constate ainsi qu'un aurothiosulfate métallique peut perdre 25 % de son soufre, sans que cela entraîne une séparation immédiate du sel d'or formé.

Comme la liqueur mère est incolore et possède une réaction neutre au tournesol, nous avons pensé que l'or resté en solution était toujours dissimulé et engagé dans une combinaison relativement stable. Dans l'espoir d'isoler celle-ci, nous avons mis la liqueur à évaporer dans le vide en présence d'anhydride phosphorique. Une décomposition prend naissance, car le résidu obtenu n'est plus totalement soluble dans l'eau. On reprend par ce dissolvant, et le produit insoluble est analysé, après dessiccation.

La nouvelle solution aqueuse mise à évaporer dans le vide, donne un autre résidu qui est traité de la même manière que le précédent. En opérant ainsi, il n'a pas été possible de séparer un composé défini. Les insolubles, recueillis successivement, présentaient tous une coloration brun marron foncé, qui semble indiquer que la décomposition du dérivé aurique primitif s'effectue avec formation de sulfure d'or.

Nous avons alors essayé d'insolubiliser la combinaison dans laquelle se trouve le métal précieux, par addition d'alcool à la liqueur mère, préalablement filtrée, afin de la débarrasser de l'hyposulfite de plomb qui a précipité. En ajoutant à celle-ci, six fois son volume d'alcool à 90°, on isole un corps blanc. Ce dernier est parfaitement stable à la température ordinaire. Nous l'avons recueilli sur un filtre de porcelaine à plaque perforée, lavé soigneusement avec de l'alcool à 90° froid, puis avec de l'alcool absolu et enfin de l'éther. Après dessiccation dans le vide, en présence d'anhydride phosphorique et de charbon actif, nous avons procédé à son analyse. Sa composition centésimale est la suivante :

Préparations N ^o	S. %	O % calculé d'après S.	An. %	Pb. %	Total	Au — S	Pb n'étant pas à l'état d'hyposulfite	CH ³ CO ² calculé d'après les chiffres précédents
IV	13,52	10,14	22,78	44,84	91,28	1,67	13,11	7,47
(1)	11,33	8,49	20,92	51,74	92,48	1,83	23,49	13,38
V	11,76	8,82	22,35	51,21	94,14	1,90	24,94	14,21

En (1) sont indiqués les résultats analytiques du résidu obtenu en reprenant par l'eau distillée le produit de la préparation IV, après l'avoir laissé pendant 20 jours dans le vide sec.

En (V) figure la constitution d'un dérivé isolé par précipitation alcoolique, mais lavé avant dessiccation avec une solution d'acétate de sodium renfermant 10 grammes de sel dans 100 grammes de liqueur.

Ces deux traitements avaient pour but d'essayer de purifier le corps et de vérifier que la précipitation alcoolique n'entraînait pas l'insolubilisation de sels de plomb, en particulier d'hyposulfite acétate de plomb.

2° Solutions diluées

D'autres expériences ont été faites avec des solutions très étendues. Comme dans le cas précédent, le mélange des deux liqueurs détermine la formation d'un précipité, mais ici le poids d'insoluble recueilli est nettement plus faible. De plus, nous avons observé que celui-ci disparaissait complètement en ajoutant quelques gouttes d'acide acétique pur.

En traitant par l'alcool, la liqueur mère neutre ou additionnée d'acide acétique, on isole un nouveau corps de couleur blanche. Les composés obtenus dans ces conditions ont fourni à l'analyse les chiffres suivants :

Préparations N°	S. %	O % calculé d'après S.	Au. %	Pb. %	Total	Au — S	Pb n'étant pas à l'état d'hyposulfite	CH ³ CO ² calculé d'après les chiffres précédents
VI	12,61	9,45	21,18	54,79	97,73	1,67	25,15	14,33
VII	13,30	9,97	19,01	51,14	93,42	1,44	18,11	10,32
	14,30	10,72	24,00	47,16	96,18	1,67	13,55	7,72

Pour ces deux préparations, les dilutions étaient identiques, et un poids d'aurothiosulfate de plomb correspondant au millième de la molécule se trouvait finalement dissous dans 60 centimètres cubes d'eau.

En VI, la liqueur mère a été filtrée pour séparer l'hypo-sulfite acétate de plomb formé, qui représentait une perte en soufre de 12,5 %. Elle a été ensuite traitée par 4 volumes d'alcool à 90°.

Pour la préparation VII, la précipitation alcoolique a été effectuée après dissolution de l'hypo-sulfite acétate de plomb par addition de dix gouttes d'acide acétique pur.

On remarque que les produits isolés en solutions concentrées et en liqueurs diluées possèdent une teneur en soufre faible. Celle-ci est nettement insuffisante pour que l'or et le plomb puissent être intégralement à l'état d'hypo-sulfite. Comme tous ces corps possédaient une coloration blanche, les deux métaux ne sont certainement pas sous forme de sulfures. Le total des valeurs trouvées, comme pourcentage pour les différents éléments étant, d'autre part, assez éloigné de 100, nous avons été amené à penser qu'une partie du plomb devait être combinée à de l'acide acétique. Si l'on calcule la quantité de ce corps qui serait nécessaire pour salifier le métal en excès, on constate que celle-ci ajoutée à nos résultats analytiques donne dans certains cas des totaux nettement supérieurs à 100.

Nous avons donc pensé que la séparation du composé

par l'alcool fort pouvait aussi favoriser la formation de sels basiques, oxyde ou acétate.

Pour éviter autant que possible la précipitation d'un produit contenant de l'acétate, nous avons également effectué une préparation à des dilutions particulières.

Nous savons déjà que le corps obtenu en versant une solution concentrée d'acétate neutre de plomb dans une liqueur également concentrée d'aurothiosulfate de sodium est une combinaison d'hyposulfite de plomb avec de l'acétate de plomb. Ce résultat nous avait paru assez inattendu, car, pour préparer ce sel, LEMOULT a été obligé de se placer dans des conditions très particulières; c'est, en effet, généralement de l'hyposulfite de plomb qui se forme en mélangeant les deux solutions.

Nous avons alors réalisé une expérience en prenant des concentrations identiques à celles qui avaient permis à FOGH ⁽¹⁰⁾ d'isoler l'hyposulfite de plomb exempt d'acétate. Ceci correspond à des dilutions assez grandes et revient à dissoudre une molécule d'aurothiosulfate de sodium dans douze litres d'eau et, trois molécules d'acétate neutre de plomb dans une égale quantité du même dissolvant. En mêlant des volumes égaux des deux liqueurs ainsi préparées, on met en présence les proportions de sels nécessaires pour avoir la décomposition théorique figurée par l'équation précédemment indiquée. Lorsqu'on opère dans ces conditions, il se forme toujours un précipité, mais celui-ci est très faible. Pour une quantité d'aurothiosulfate de sodium

égale au millième du poids moléculaire, nous avons recueilli 94 milligrammes d'un insoluble présentant une coloration blanche. En ajoutant ensuite de l'alcool fort à la liqueur mère, nous avons séparé un nouveau corps de couleur blanche.

L'analyse de ces composés a fourni les résultats numériques suivants :

	S. %	O % calculé d'après S.	Au. %	Pb. %	Total
Corps ayant spontanément précipité.	15,38	11,52	23,82	51	101,72
Corps obtenu par précipitation alcoolique.	13,42	10,06	20,94	52,96	97,38
Théorie pour :					
$S^2O^3 Au^c, 3 S^2O^3 Pb, PbO.$	15,19	12,33	23,37	49,11	
$S^2O^3 Au^c, 3 S^2O^3 Pb, PbO.$	13,43	11,72	20,63	54,22	

Ces deux produits ne contiennent donc plus de quantités nettes d'acétate et paraissent être des aurothiosulfates de plomb basiques; l'on remarque que celui qui est isolé par précipitation alcoolique est un peu plus basique que le premier, qui prend spontanément naissance lorsqu'on effectue le mélange des deux liqueurs.

En résumé, il nous a été impossible d'obtenir un aurothiosulfate de plomb pur, par double décomposition entre l'acétate neutre de plomb et l'aurothiosulfate de sodium.

Lorsqu'on utilise des liqueurs concentrées, une partie du soufre de l'aurothiosulfate de sodium précipite à l'état d'hyposulfite acétate de plomb. La quantité de

métalloïde pouvant être ainsi perdue représente le quart du soufre total, soit une molécule d'hyposulfite sur les quatre qui entrent dans la constitution de l'aurothiosulfate de sodium.

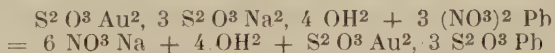
Par l'action ultérieure de l'alcool à 90°, on isole un aurothiosulfate de plomb impur. Il est souillé d'une certaine quantité d'acétate pouvant être basique.

Avec des solutions étendues, la quantité d'insoluble diminue nettement. Le corps formé spontanément, et celui obtenu par précipitation alcoolique, paraissent être des sels de plomb basiques exempts d'acétate.

Il faut en outre remarquer que, la proportion d'hyposulfite de plomb éliminé en solutions concentrées permet d'envisager la possibilité de l'existence d'un aurothiosulfate de plomb, resté en solution, ayant pour formule $S^2 O^3 Au^2$, $2 S^2 O^3 Pb$; cependant, le sel basique que l'on précipite en réalité des solutions étendues, et qui semble correspondre au composé le plus stable, est un dérivé avec trois molécules d'hyposulfite de plomb.

B. ACTION DU NITRATE DE PLOMB SUR L'AUROTHIOSULFATE DE SODIUM

Une double décomposition peut se produire théoriquement comme il suit :



Soit, avec 1.052 gr. 926 d'aurothiosulfate de sodium et 993 gr. 646 de nitrate de plomb.

Nous avons fait réagir ces deux composés en utilisant, dans certains cas, des solutions étendues et, dans d'autres, des liqueurs concentrées.

L'azotate de plomb, que nous avons employé, est un produit pur, industriel, que nous avons encore fait cristalliser deux fois.

1° Solutions diluées

MÉTHODE DE PRÉPARATION PERMETTANT D'OBTENIR
L'AUROTHIOSULFATE DE PLOMB : $S^2 O^3 Au^2$, 3 $S^2 O^3 Pb$

Nous avons tout d'abord constaté qu'en mélangeant des solutions concentrées de nitrate de plomb et d'aurothiosulfate de sodium, il se formait un précipité ne contenant que des traces d'or; mais qu'avec des solutions étendues, le produit final était parfaitement limpide et incolore. Dans ce dernier cas, l'addition ultérieure d'alcool a permis d'isoler un corps jaune pâle dont la composition coïncide avec celle d'un aurothiosulfate de plomb qui a pour formule $S^2 O^3 Au^2$, 3 $S^2 O^3 Pb$. Nous avons donc adopté un mode de préparation en solutions étendues.

Nous avons opéré de la manière suivante : une molécule d'aurothiosulfate de sodium est dissoute dans quatre litres d'eau, et 4,5 molécules de nitrate de plomb sont solubilisées avec huit litres du même dissolvant. Nous utilisons donc un excès de nitrate de plomb, soit une fois et demie la quantité théorique. Les deux liqueurs sont d'abord mises à refroidir dans la glace

fondante, puis ensuite mélangées. La solution de nitrate de plomb est versée dans celle d'aurothiosulfate de sodium. Le liquide final est incolore et parfaitement limpide. A ce moment, une molécule d'aurothiosulfate de plomb se trouve dissoute dans douze litres d'eau.

En ajoutant au mélange, cinq fois son volume d'alcool à 90°, un corps jaune pâle précipite. Celui-ci est recueilli par filtration sur une plaque en verre Iéna de porosité 4 (3 G 4). Il est lavé minutieusement avec des dissolvants refroidis à 0°, d'abord de l'alcool à 90°, puis l'alcool absolu et, enfin, l'éther. On met ensuite le produit à sécher dans le vide en présence d'anhydride phosphorique.

Le rendement est supérieur à 90 %.

Dans une expérience, les solutions d'aurothiosulfate de sodium et de nitrate de plomb, que nous avons utilisées, ont été préparées en traitant 2 gr. 10 du premier sel par 10 centimètres cubes d'eau et 2 gr. 96 du second par 16 centimètres cubes du même solvant. Celles-ci ont été laissées en contact avec la glace fondante pendant dix minutes, puis nous avons versé la deuxième liqueur dans la première. Cette addition a été faite lentement, en agitant continuellement. Nous avons ensuite ajouté 125 centimètres cubes d'alcool à 90° froid, ce qui a provoqué la précipitation d'un corps jaune pâle. Celui-ci est séparé par filtration, lavé d'abord avec 30 centimètres cubes d'alcool à 90° froid, puis, afin d'obtenir une dessiccation très rapide, avec le même volume

d'alcool absolu et d'éther froids. Le sel est alors mis dans le vide en présence d'un desséchant.

Les résultats d'analyse fournis par des produits, préparés selon ce procédé, sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

	S. %	0% calculé d'après S.	Au. %	Pb. %	Total %	Rendement %	Au — S
(1)	17,00	12,75	26,71	41,31	97,77	91	1,57
(2)	17,51	13,13	25,93	41,97	98,54	100	1,48
(3)	17,76	13,32	27,01	41,53	99,62	100	1,52
	17,36	13,02	26,19	42,92	99,49	100	1,50
	17,19	12,89	26,41	42,11	98,60	91	1,53
Calculé pour :							
S ² O ³ Au ² ,							
3 S ² O ³ Pb;	17,51		26,93	42,45			1,54
S ² O ³ Au ² ,							
2 S ² O ³ Pb;	16,79		34,44	36,18			2,05
S ² O ³ Au ² ,							
S ² O ³ Pb;	15,52		47,79	25,10			3,08

Nous avons pensé, qu'il y avait intérêt à établir le rapport $\frac{\text{Au}}{\text{S}}$ pour les corps analysés. Nous avons, en

effet, remarqué que celui-ci variait notablement, suivant que la molécule S² O³ Au² était associée à 1, 2, ou 3 molécules d'hyposulfite de plomb.

En utilisant les concentrations précédemment indiquées, nous avons isolé des produits qui contenaient parfois un peu de sodium, ce qui explique que le total des pourcentages des résultats analytiques n'était pas toujours voisin de 100.

Pour les produits (1), (2), (3), le dosage du sodium a été effectué. Voici, les quantités trouvées, calculées pour 100 grammes de corps :

(1)	(2)	(3)
2,25	0,81	0,97

Nous signalerons que quelques expériences, réalisées avec des solutions plus étendues, de telle sorte qu'une molécule d'aurothiosulfate de plomb se trouvait dissoute dans 20 litres d'eau, ont donné des résultats moins satisfaisants et des rendements faibles.

Degré alcoolique final	S. %	O % calculé d'après S.	Au. %	Pb. %	Rendement	%	Au S
54	15,20	11,40	29,06	42,44	98,10	63	1,91
71	16,59	12,37	26,80	43,35	99,02	74,05	1,62

D'autres préparations faites en utilisant la quantité strictement théorique de nitrate de plomb ont fourni un corps renfermant comme impureté une certaine quantité de sodium.

S. %	O % calculé d'après S.	Au. %	Pb. %	Na. %	Total	Rendement %	Au S
17,64	13,23	27,81	37,21		95,89	82	1,57
17,10	12,82	28,50	37,77	2,41	98,60	—	1,66

Les résultats analytiques obtenus, ainsi que le rapport $\frac{\text{Au}}{\text{S}}$, montrent qu'en solutions convenablement étendues on isole bien le dérivé correspondant à la formule $\text{S}^2 \text{O}^3 \text{Au}^2 \cdot 3 \text{S}^2 \text{O}^3 \text{Pb}$.

*Influence du titre alcoolique
du mélange final de précipitation*

Dans les expériences suivantes, la technique, déjà décrite, a été suivie très exactement sauf sur un point. L'alcool a été ajouté en plusieurs fois, de façon à réaliser successivement des titres alcooliques nettement différents. Les produits ont été recueillis après chaque addition de liquide, lavés comme nous l'avons indiqué, puis analysés après dessiccation.

Dans un premier essai, où la précipitation alcoolique a été faite en deux temps les résultats analytiques ont été les suivants :

Degré alcoolique	S. %	O. % calculé d'après S	Au. %	Pb. %	Total	$\frac{\text{Au}}{\text{S}}$	Rendement par rapport à l'or
30	17,84	13,38	18,44	49,96	99,62	1,03	29,5
60	16,92	12,69	32,13	38,48	100,32	1,89	62,2

Dans une autre expérience, nous avons versé l'alcool par petites quantités, afin d'obtenir toute une suite de produits :

	Degré alcoolique	% Z.	O % calculé d'après S.	Au. %	Pb. %	Total	Au — S	Rendement par rapport à l'or
1 ^{re} insoluble.	8,5	17,91	13,43	10,12	56,81	98,27	0,56	32,5 % du Pb théorique ou 9% de l'or.
2 ^e insoluble.	26,4	15,33	11,49	35,62	57,27	99,71	2,32	11,4
3 ^e insoluble (1)	26,4	17,15	12,86	27,01	44,80	101,82	1,57	7,4
4 ^e insoluble.	34,6	17,29	12,96	26,72	42,17	99,14	1,54	17,5
6 ^e insoluble.	45,9	16,97	12,72	27,62	42,28	99,59	1,61	10,3
7 ^e insoluble.	59,7	16,00	12,00	29,08	41,45	98,53	1,81	30,2

(1) Le 3^e insoluble a spontanément précipité pendant la filtration du deuxième.

Ces chiffres, montrent que le premier corps qui précipite est de l'hyposulfite de plomb souillé par un peu d'aurothiosulfate. Nous avons, d'ailleurs, observé que le composé insolubilisé par l'alcool ajouté très lentement était au début de coloration blanche, puis, en fin de précipitation, jaune pâle. Ici, sur les produits recueillis séparément, après dessiccation, la même constatation a pu être faite.

On remarque aussi que la constitution du deuxième insoluble est voisine de $S^2 O^3 Au^2$, $2 S^2 O^3 Pb$, alors que les autres dérivés ont une composition très proche de $S^2 O^3 Au^2$, $3 S^2 O^3 Pb$. Ceci s'explique facilement de la façon suivante. L'addition d'alcool a le même effet qu'une diminution de dilution et, comme dans le cas des solutions concentrées que nous verrons ultérieurement, de l'hyposulfite de plomb précipite. La liqueur ne renfermant plus une quantité suffisante de ce sel pour pouvoir donner l'aurothiosulfate à 3 molécules d'hyposulfite de plomb, c'est $S^2 O^3 Au^2$, $2 S^2 O^3 Pb$ qui se forme. L'élimination de celui-ci permet ensuite de se rapprocher de la composition initiale et l'on isole alors $S^2 O^3 Au^2$, $3 S^2 O^3 Pb$ avec des titres alcooliques aussi différents que 26,4 et 59,7.

2° Solutions concentrées

Quand on opère en solutions concentrées, on constate tout d'abord la précipitation d'un corps exempt d'or, ce qui montre la possibilité de changer les proportions.

des constituants du mélange et d'étudier la réaction avec de nouvelles conditions expérimentales.

En versant, par exemple, une solution de nitrate de plomb, saturée à 0°, dans une solution concentrée d'aurothiosulfate de sodium, il se produit une coloration jaune pâle, puis, après addition d'une certaine quantité de nitrate, un précipité qui est persistant. Nous avons vérifié que la liqueur finale présentait une réaction neutre au tournesol. Comme les deux solutions primitives étaient également neutres, la réaction du milieu n'a donc pas été modifiée au cours de l'expérience.

Le corps insoluble, qui se forme ainsi, a été séparé par filtration, lavé à l'eau, puis à l'alcool et, mis à dessécher dans le vide en présence d'anhydride phosphorique. Il présente une coloration blanc rosé et renferme du soufre, du plomb et seulement des traces d'or.

L'analyse donne les chiffres suivants :

S. %	O % calculé d'après S.	Au. %	Pb. %	Total
20,59	15,44	1,24	62,29	99,46
19,84	14,88	traces non dosées	62,83	97,55

Calculé pour S ² O ³ Pb.	20,08	15,03	64,89
---	-------	-------	-------

La double décomposition faite en solutions concentrées détermine donc la précipitation d'hyposulfite de plomb.

Dans toutes les préparations où ce corps a pris naissance, nous l'avons recueilli, puis pesé, et voici les quantités que nous avons obtenues dans quelques essais :

Préparations N°	Concentration en auro- thiosulfate de plomb, par rapport au volume du mélange final	Pourcentage du plomb précipité en hyposulfite
32	une molécule dans 7 litres	15,45
33	» » » 3 l. 6	27,00
34	» » » 3 l. 8	37,00
39	» » » 5 l. 7	13,22
40	» » » 6 l. 5	13,86

Malgré l'insolubilisation d'hyposulfite de plomb entraînant l'élimination d'une certaine quantité de soufre, la totalité de l'or reste dissous. Comme la liqueur mère est incolore, ce métal est donc toujours dissimulé. Nous avons essayé d'isoler le complexe aurique par précipitation alcoolique.

En utilisant des quantités variables d'alcool, de façon à réaliser des titres alcooliques faibles ou élevés, il n'a pas été possible d'avoir un corps pur et de composition constante.

Les produits ainsi séparés ont fourni à l'analyse les chiffres suivants :

Préparations N°	Quantité de ni- trate de plomb par rapport à la théorie	Degré alcoolique final	% S	O % calculé d'après S.	An. %	Pb. %	Na. %	Total	Rendement %	Au — S
9	1	62,06	16,73	12,54	33,99	35,08		98,34		2,03
13	1	40	16,67	12,50	32,58	37,94		99,62	35,12	1,95
32	1,5	80	16,08	12,52	33,90	35,17		98,26	66,03	2,00
33	1,5	83	16,73	12,54	33,83	35,90		99,06		2,02
			16,45	12,33	32,88	30,80	3,24	95,72	50	1,99
			16,60	12,45	31,88	32,94	3,18	97,05		1,92
34	1,5	75	17,57	13,17	34,58	33,52		98,84	40	1,96
39	1,25	73	18,12	13,59	34,18	34,50	1,66	99,03	65	1,72

Le total des pourcentages des résultats d'analyse est parfois inférieur à 100 et nous avons pu caractériser la présence d'une certaine quantité de sodium.

La composition centésimale des corps isolés, se rapproche généralement de celle d'un dérivé ayant pour formule : $\text{S}^2 \text{O}^3 \text{Au}^2$, $2 \text{S}^2 \text{O}^3 \text{Pb}$. Les chiffres obtenus en

faisant le rapport $\frac{\text{Au}}{\text{S}}$ montrent aussi que l'or et le

soufre existent dans la même proportion que celle indiquée pour le rapport théorique $\frac{\text{Au}^2}{\text{S}^6} = 2,05$. Toutefois, il faut remarquer que les quantités des divers éléments ne sont pas constantes d'une expérience à l'autre.

L'examen microscopique des produits a encore révélé que ceux-ci étaient constitués par de petits grains colorés en jaune pâle, sans apparence de cristallisation. Comme nous n'avons pas trouvé de solvant capable de les solubiliser, et qui aurait permis d'avoir à l'état cristallisé, un sel dont la constitution correspondrait à la formule $\text{S}^2 \text{O}^3 \text{Au}^2$, $2 \text{S}^2 \text{O}^3 \text{Pb}$, nous ne pouvons pas affirmer que les composés recueillis ici, sont bien des corps purs.

Traitement des eaux de lavage du précipité d'hyposulfite de plomb

Nous signalerons qu'en traitant par l'alcool les eaux de lavage de l'hyposulfite de plomb, nous avons séparé des produits ayant une composition voisine de celle de

l'aurothiosulfate de plomb $S^2 O^3 Au^2. 3 S^2 O^3 Pb$. Ces résultats sont donc identiques à ceux que fournit la précipitation alcoolique d'une liqueur préparée à partir de solutions étendues et confirment ceux-ci.

S. %	O % calculé d'après S.	Au. %	Pb. %	Total	Au. $\frac{Au.}{S}$
15,67	11,71	26,68	43,27	97,35	1,70
16,14	12,10	26,15	44,90	99,29	1,62

En résumé, le mélange de solutions concentrées d'aurothiosulfate de sodium et d'azotate neutre de plomb entraîne donc l'insolubilisation d'une certaine quantité d'hyposulfite de plomb.

Si ce phénomène laisse prévoir l'existence d'un aurothiosulfate de plomb renfermant moins de trois molécules d'hyposulfite, la précipitation alcoolique de la liqueur mère n'a pas permis d'isoler un composé possédant les caractères d'un corps nettement défini. Les produits recueillis dans ces conditions ont parfois une composition voisine de celle du dérivé $S^2 O^3 Au^2, 2 S^2 O^3 Pb$, mais rien ne permet d'affirmer que ce sel existe.

Avec des solutions suffisamment diluées, l'hyposulfite de plomb formé reste intégralement dissous, et la liqueur par addition d'alcool donne un corps ayant pour formule $S^2 O^3 Au^2. 3 S^2 O^3 Pb$.

Ces résultats sont donc à rapprocher de ceux signalés par FOGH pour la préparation d'un hyposulfite de plomb et de sodium. La constitution du sel double, isolé en ajoutant de l'alcool à un mélange d'hyposulfite de

sodium et de nitrate ou d'acétate de plomb, varie avec la concentration des liqueurs initiales. Ce n'est qu'en utilisant des solutions étendues que l'auteur a pu séparer un produit pur et de composition constante.

3° Observation dans diverses conditions expérimentales des mélanges concentrés fournissant par double décomposition l'aurothiosulfate de plomb

Les résultats précédemment obtenus avec des liqueurs concentrées, nous ont amené à effectuer certaines expériences.

Nous avons essayé de déterminer les produits fournis par la décomposition spontanée du mélange, après séparation de l'hyposulfite de plomb qui se forme normalement dans ces conditions. La possibilité d'empêcher la précipitation de ce corps, par l'addition d'un réactif approprié a aussi été envisagée, nous y sommes parvenus en opérant en présence d'acide nitrique. Enfin, nous avons encore examiné le cas de l'addition d'hyposulfite de sodium à la liqueur mère, ce qui permet de lui restituer le soufre qu'elle a perdu.

DÉCOMPOSITION SPONTANÉE DU MÉLANGE

Il nous a paru intéressant d'observer la stabilité d'une solution concentrée contenant de l'aurothiosulfate de plomb, mais appauvrie en soufre, par suite de l'insolu-

bilisation d'une certaine quantité d'hyposulfite de plomb.

Nous avons opéré de la manière suivante :

L'aurothiosulfate de sodium est dissout dans son poids d'eau. On verse dans cette liqueur une solution aqueuse de nitrate de plomb saturée à 0°. Ce dernier sel est ajouté en excès, le poids mis en expérience correspondant à une fois et demie la quantité théorique. Le précipité d'hyposulfite de plomb est séparé par filtration. La liqueur est à ce moment parfaitement limpide et incolore, elle possède une réaction neutre au tournesol. On la conserve dans la glace fondante et à l'obscurité.

En une heure et demie, la solution devient jaune pâle et très légèrement louche. Un corps jaune verdâtre se dépose ensuite sur les parois du récipient. Après 18 heures de contact, le précipité est abondant, de coloration jaune brunâtre. La liqueur est toujours jaune très pâle et présente une réaction nettement acide au tournesol; l'odeur de l'anhydride sulfureux n'est cependant pas perceptible.

L'insoluble recueilli par filtration est lavé à l'alcool, puis à l'éther. Après dessiccation dans le vide, il est franchement brun.

L'analyse donne les chiffres suivants :

S.	O % calculé	Au.	Pb.	Total	Au.
%	d'après S.	%	%		<u>S</u>
15,86	11,89	29,46	43,53	100,74	1,85

La composition du corps isolé est donc assez voisine de celle du dérivé $S^2 O^3 Au^2$. $3 S^2 O^3 Pb$, cependant, par rapport à ce dernier, l'or et le plomb sont en léger

excès, alors que le soufre est en quantité plus faible. Cette observation, puis le fait que le total des pourcentages des éléments est légèrement supérieur à 100, et enfin la coloration du composé, permettent de supposer que tout le soufre n'est pas à l'état d'hyposulfite, et que le corps est souillé par une certaine quantité de sulfure d'or.

Si nous admettons que la totalité de l'or est à l'état de sulfure Au^2S , et le plomb sous forme d'hyposulfite, 100 grammes du produit recueilli contiendraient :

S. %	O % calculé d'après S.	Au. %	Pb. %	Total
15,86	10,09	29,45	43,53	98,94
Calculé pour le mélange : $\text{Au}^2\text{S} + 3 \text{S}^2\text{O}^3\text{Pb}$.				
16,20	10,40	28,49	44,90	

On constate ainsi la concordance entre les résultats trouvés et l'hypothèse de la formation d'un mélange de sulfure d'or et d'hyposulfite de plomb.

Le rapport $\frac{\text{Au}}{\text{Pb}}$ est ici de 0,67, donc très voisin de celui de $\text{S}^2\text{O}^3\text{Au}^2 \cdot 3 \text{S}^2\text{O}^3\text{Pb}$ qui est de 0,63. Le même rapport calculé pour $\text{S}^2\text{O}^3\text{Au}^2 \cdot 2 \text{S}^2\text{O}^3\text{Pb}$ serait de 0,95.

En résumé, bien que l'hyposulfite de plomb précipité représente une élimination de 13,86 % de plomb, le produit de décomposition que donne le mélange abandonné à lui-même renferme les deux métaux dans le même rapport que $\text{S}^2\text{O}^3\text{Au}^2 \cdot 3 \text{S}^2\text{O}^3\text{Pb}$.

Ceci paraît encore démontrer la production possible

de ce dernier corps et nullement celle du composé $S^2 O^3 Au^2$, $2 S^2 O^3 Pb$, dont nous avons discuté l'existence en étudiant les solutions concentrées.

PRÉPARATION EFFECTUÉE EN PRÉSENCE D'ACIDE NITRIQUE

Nous avons essayé d'obtenir en liqueurs concentrées, l'aurothiosulfate de plomb à trois molécules d'hyposulfite qui a été préparé avec des solutions diluées. Nous avons donc été amené à empêcher, dans ce cas, la précipitation d'hyposulfite de plomb. Ceci a pu être réalisé en ajoutant un acide dissolvant.

Lorsqu'on opère en présence d'acide nitrique, le mélange des solutions concentrées d'aurothiosulfate de sodium et de nitrate de plomb ne provoque pas l'insolubilisation d'hyposulfite de plomb.

L'expérience a été conduite de la manière suivante :

L'aurothiosulfate de sodium est dissout dans son poids d'eau, le nitrate de plomb est solubilisé dans l'acide azotique dilué (10 % d'acide nitrique). Le volume d'acide utilisé a été le même que celui qui est nécessaire pour avoir une solution aqueuse saturée à 0° ; c'est-à-dire que pour une partie de sel, on a pris 3.7 parties d'acide nitrique dilué. Les deux solutions sont mélangées à la température de la glace fondante, la liqueur acide est versée dans celle d'aurothiosulfate de sodium. Il ne se forme pas de précipité, mais seulement un très léger louche.

Nous signalerons que dans une préparation antérieure faite en milieu neutre, mais dans les mêmes conditions

de concentration, 13,22 % du plomb avaient été éliminés à l'état d'hyposulfite.

En ajoutant au liquide acide, une quantité d'alcool à 90° correspondant à 5 fois le volume du mélange, on obtient un corps de coloration jaune pâle dont l'analyse donne les résultats suivants :

S. %	O % calculé d'après S.	Au. %	Pb. %	Na. %	Total	Au S
17,5	13,12	27,90	39,00	1,27	98,79	1,59

Théorie pour $S^2 O^3 Au^2$, 3 $S^2 O^3 Pb$.

17,51	13,11	26,93	42,45
-------	-------	-------	-------

Le composé recueilli ici, contient comme impureté une certaine quantité de sodium qui paraît être due à la présence d'aurothiosulfate de sodium non décomposé. Ceci explique que, par rapport à $S^2 O^3 Au^2$, 3 $S^2 O^3 Pb$, le chiffre trouvé pour le plomb est un peu plus faible et que celui de l'or est légèrement plus élevé.

Les résultats obtenus montrent cependant qu'en solutions concentrées, si l'on empêche la séparation d'hyposulfite de plomb par addition d'acide nitrique, il est possible d'isoler avec l'alcool un aurothiosulfate à trois molécules d'hyposulfite de plomb.

MÉLANGE ADDITIONNÉ D'HYPOSULFITE DE SODIUM

Nous avons aussi réalisé une autre expérience en présence d'hyposulfite de sodium.

On utilise, dans ce cas, des solutions qui possèdent des concentrations telles que 15,45 % du plomb doit préci-

piler à l'état d'hyposulfite. Le sel de sodium a été ajouté en quantité suffisante pour que le mélange puisse retrouver la totalité du soufre, qu'il avait ainsi perdu. Nous avons constaté que cette addition favorise la formation d'hyposulfite de plomb, puisque la proportion de métal éliminé atteint ici 23,30 %. Etant donnée la solubilité du composé précédent dans les liqueurs étendues d'hyposulfites alcalins, ce résultat n'est pas celui que l'on pouvait prévoir.

En traitant la liqueur mère par l'alcool fort, nous avons isolé un corps de couleur jaune pâle, dont la composition est la suivante :

S.	O % calculé	Au.	Pb.	Na.	Total	Au
%	d'après S.	%	%	%		S
17,59	13,19	31,66	31,59	2,97	97,00	1,79

Comme le montre la porportion élevée de sodium, le produit recueilli est impur. On remarque que pour les métaux, les chiffres ci-dessus ne concordent pas avec ceux caractérisant le produit $S^2 O^3 Au^2$, $3 S^2 O^3 Pb$, et le rapport $\frac{Au}{S}$ est compris entre ceux des composés $S^2 O^3 Au^2$, $2 S^2 O^3 Pb$ et $S^2 O^3 Au^2$, $3 S^2 O^3 Pb$.

Ces expériences tendent à montrer que l'aurothiosulfate de plomb, qui se forme généralement dans des conditions expérimentales très différentes, est toujours le même composé à trois molécules d'hyposulfite de plomb,

Ce corps peut être obtenu par précipitation alcoolique d'un mélange de solutions étendues de nitrate de plomb et d'aurothiosulfate de sodium, celles-ci étant suffisamment diluées pour que l'hyposulfite de plomb reste totalement dissous. Nous montrons aussi qu'il est possible d'avoir le même sel en liqueurs concentrées, lorsqu'on empêche la séparation d'hyposulfite par addition d'acide nitrique.

De même, si, en solutions concentrées mais neutres, il se produit un précipité d'hyposulfite de plomb, le mélange abandonné à lui-même, bien qu'appauvri en soufre et en plomb, laisse cependant déposer un insoluble qui paraît provenir de la décomposition d'un aurothiosulfate de plomb à trois molécules d'hyposulfite.

En opérant en présence d'hyposulfite de sodium, les résultats ont été moins nets que ceux indiqués précédemment, car le corp recueilli par précipitation alcoolique paraît être un mélange, et il renferme, en particulier, une proportion notable de sodium. Dans ce cas,

le rapport $\frac{\text{Au}}{\text{S}}$ est compris entre ceux correspondant aux composés $\text{S}^2 \text{O}^3 \text{Au}^2$, $2 \text{S}^2 \text{O}^3 \text{Pb}$ et $\text{S}^2 \text{O}^3 \text{Au}^2$, $3 \text{S}^2 \text{O}^3 \text{Pb}$.

CHAPITRE IV

Propriétés de l'aurothiosulfate de plomb



1° Propriétés connues des divers aurothiosulfates

FORDOS et GÉLIS donnèrent au corps qu'ils avaient préparé le nom *d'hyposulfite double d'or et de sodium*, et lui attribuèrent la formule $\text{S}^2 \text{O}^3 \text{Au}^2. \ 3 \text{S}^2 \text{O}^3 \text{Na}^2$.

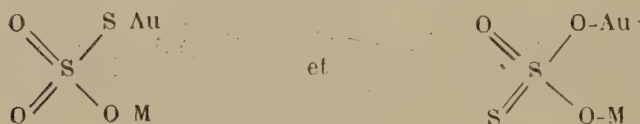
Ils avaient constaté que l'or est à l'état monovalent, et que ce métal est dissimulé vis à vis du chlorure stanneux, de l'acide oxalique et du sulfate ferreux. Ils avaient aussi noté que le radical hyposulfureux présentait la même propriété à l'égard des acides chlorhydrique, sulfurique ou d'origine végétale.

Ces savants avaient reconnu que le mode de représentation qu'ils avaient adopté ne mettait pas en évidence le caractère particulier de complexe que possède ce sel.

Les auteurs qui ont travaillé depuis sur cette question ont confirmé les faits précédents; mais, pour remédier

à l'anomalie signalée par FORDOS et GÉLIS, ils ont proposé pour ce composé un autre nom, celui *d'aurothio-sulfate de sodium*, où le métal précieux figure dans un radical acide et doit donc être dissimulé.

En ce qui concerne la constitution chimique des aurothiosulfates, les américains MAC CLUSKEY et EICHELBERGER ont admis l'existence des deux formes tautomères suivantes :



Depuis, M. PICON a montré que l'or devait être fixé à l'atome de soufre. Cet auteur a observé qu'en faisant agir sur les divers aurothiosulfates des réactifs neutres, réducteurs tels que le sulfate ferreux, le formol, ou oxydants comme l'eau oxygénée, on séparait toujours l'or sous forme de sulfure, et non à l'état métallique comme avec les sels auriques normaux.

2° Propriétés physiques de l'aurothiosulfate de plomb

Aspect. — L'aurothiosulfate de plomb, que nous avons isolé, possède une couleur jaune pâle. Il n'est pas cristallisé, l'examen microscopique a montré qu'il était formé de très petits grains, d'aspects semblables et colorés en jaune pâle homogène.

Action de la chaleur. — La chaleur altère facilement ce composé. Si on le laisse dans une étuve maintenue

à la température constante de 100°, il perd 2 % de son poids en 24 heures et prend une teinte brune. Celle-ci s'accroît lorsqu'on prolonge l'action. Après 15 jours, le corps est devenu brun chocolat; la diminution de poids est à ce moment de 4,8 %. Ceci correspond à une décomposition avec perte de soufre, comme le révèle une analyse du produit. C'est ainsi qu'un corps ayant pour composition centésimale,

S.	O calculé d'après S.	Au.	Pb.	Total
17,31	12,98	25,46	43,75	99,50

donne après quinze jours,

15,32	11,49	28,07	45,43	100,31
-------	-------	-------	-------	--------

Bien que l'odeur de l'anhydride sulfureux n'ait jamais été perceptible, on voit que 11,5 % du soufre total ont été éliminés. Ceci explique l'augmentation de la teneur en or et en plomb.

3° Propriétés chimiques de l'aurothiosulfate de plomb

ACTION DES ACIDES

Acide chlorhydrique. — Au contact de l'*acide chlorhydrique dilué et froid*, le corps prend une coloration brun rougeâtre, puis, après trituration, il se dissout presque intégralement. La liqueur obtenue est jaune pâle, parfaitement limpide, elle laisse dégager une petite quantité d'anhydride sulfureux. On ne perçoit pas distinctement l'odeur de ce gaz, mais la présence de celui-ci se manifeste par la décoloration lente d'un

papier imprégné de solution iodo-iodurée. Pendant plusieurs heures, le mélange reste parfaitement limpide. Après cinq heures de contact, on observe l'apparition d'un trouble blanchâtre, dû à une précipitation de soufre. L'élimination de l'or, sous forme de sulfure, commence un peu plus tard; pour que celle-ci soit complète, il faut en général 24 heures. Le plomb reste dans la solution avec une certaine quantité de soufre à l'état de sulfate.

A l'ébullition, l'acide chlorhydrique dilué fournit la même réaction, mais beaucoup plus rapidement. Le dégagement d'anhydride sulfureux est, dans ce cas, très net.

Dans un essai, où le corps a été laissé en contact avec l'acide chlorhydrique dilué, à la température du bain-marie bouillant pendant 4 heures, nous avons retrouvé en solution 18,77 % du soufre total transformé en acide sulfurique. L'insoluble est un sulfure d'or dont la composition centésimale est la suivante : S = 22,84 %, Au = 76,52 %. La teneur en soufre de celui-ci est donc supérieure à celle de Au_2S_3 , qui contient 19,57 % de métalloïde.

Avec l'acide chlorhydrique concentré et froid, le corps devient blanc, puis il se dissout intégralement après agitation; la solution, jaune pâle, est parfaitement limpide. En quelques minutes, elle devient trouble et donne un précipité marron clair de sulfure d'or qui se rassemble rapidement. Après une heure de contact, la

liqueur surnageante est en général éclaircie; elle possède l'odeur de l'acide sulfureux et renferme la totalité du plomb avec un peu de sulfate. L'insoluble est constitué par de l'or et du soufre. Celui-ci, recueilli immédiatement après sa précipitation, est léger, gélatineux, brun marron, il semble uniquement formé par du sulfure d'or, mais si on le laisse en présence de la liqueur acide, des paillettes d'or métallique deviennent alors visibles.

Après 24 heures, 19,52 % du soufre total se trouvent en solution à l'état d'acide sulfurique. Le sulfure contient 23,25 % de soufre et 77,07 % d'or.

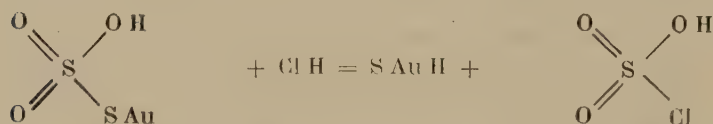
Dans tous ces essais, la dissolution du plomb à l'état de sulfate dans un excès de réactif est totale. Les différents auteurs (DITTE ⁽¹⁵⁾, BECK ⁽¹³⁾, STEGMÜLLER, HUYBRECHTS ⁽¹⁴⁾), qui ont étudié cette solubilité, l'attribuent à une décomposition. Ils admettent la transformation du sulfate en chlorure dans les liqueurs de faible concentration et la formation de chlorures complexes, plus solubles que le chlorure de plomb, dans les solutions riches en acide.

L'acide chlorhydrique décompose donc l'aurothiosulfate de plomb en donnant une proportion élevée de sulfate. Le sulfure d'or recueilli est riche en soufre. La teneur en métalloïde de ce dernier est toujours supérieure à celle de Au^2S^3 , ce qui paraît dû à la précipitation d'une certaine quantité de soufre. Le plomb reste en solution probablement à l'état de chlorure, ceci n'est d'ailleurs pas en contradiction avec l'obser-

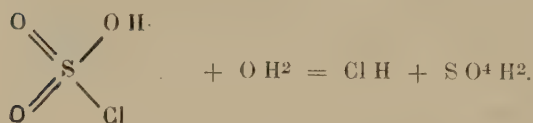
vation de la coloration blanche que prend le corps au contact de l'acide.

Nous croyons devoir rappeler que tous les aurothio-sulfates métalliques sont décomposés par l'acide chlorhydrique, en fournissant une quantité notable de sulfate. Ceci les différencie d'ailleurs des hyposulfites qui n'en donnent que très peu.

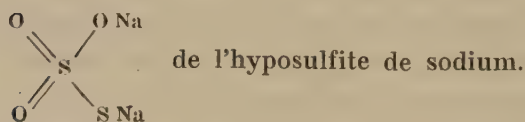
La production de sulfate déjà signalée par M. PICON peut-être expliquée en admettant la décomposition théorique suivante :



La monochlorhydrine formée, instable se détruirait selon l'équation :

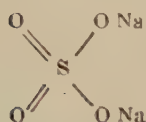


Les aurothiosulfates métalliques auraient donc pour constitution chimique, celle représentée par la formule développée ci-dessus, qui dérive de la forme



Un atome d'or se trouve ainsi directement fixé à un atome de soufre, et la séparation de ce métal à l'état

de sulfure semble bien le prouver. On ne peut, par suite, admettre que la forme tautomère de l'hyposulfite de sodium représentée par le schéma suivant



existe seule dans ces complexes.

Acide sulfurique. — *L'acide sulfurique, dilué et froid,* provoque un brunissement du corps. On obtient une liqueur louche de couleur brune qui, après quelques minutes, donne un précipité floconneux de sulfure d'or. Le dégagement d'anhydride sulfureux est mis en évidence par un papier imprégné de solution iodo-iodurée qui se décolore très lentement. Après trois jours, l'or est complètement éliminé de la solution. L'insoluble renferme la totalité du plomb à l'état de sulfate.

L'acide sulfurique dilué à l'ébullition, ainsi que *l'acide concentré froid,* fournissent la même réaction; celle-ci est alors très rapide et le dégagement d'anhydride sulfureux très net. Dans le cas de l'acide concentré, la totalité du plomb reste dissous dans l'excès d'acide.

La teneur en soufre du sulfure d'or obtenu est de 14,70 % avec l'acide dilué, et de 21,40 % avec le même acide à la température de l'ébullition.

Les auteurs qui ont étudié la solubilité du sulfate de plomb, ont constaté que celle-ci était d'abord fortement diminuée en présence de quantités même très faibles d'acide sulfurique, et, qu'après avoir passé par un minimum, celle-ci augmentait ensuite avec la con-

centration en acide. Ce phénomène a été expliqué par la formation de sulfates complexes, dont un seul a été décrit par SCHULTZ ⁽¹¹⁾, mais dont l'existence a été niée par DONK ⁽¹²⁾.

L'acide sulfurique réagit donc rapidement sur l'aurothiosulfate de plomb. Il se forme du sulfate de plomb insoluble en milieu acide faible, ceci entraîne la mise en liberté de l'acide aurothiosulfurique qui est instable. La décomposition de ce corps donne de l'anhydride sulfureux et du sulfure d'or. La rapidité avec laquelle celle-ci s'effectue, dépend de la concentration de l'acide utilisé. Le sulfure d'or recueilli a une composition variable, voisine de Au S dans le cas de l'acide dilué froid, proche de Au^2S^3 avec le même acide à la température de l'ébullition.

Acide nitrique. — *L'acide nitrique dilué et froid* brunit l'aurothiosulfate de plomb, qui paraît également se dissoudre, puis se décomposer aussitôt. On obtient toujours une liqueur trouble colorée en brun. Après 2 minutes, du sulfure d'or précipite en flocons gélatineux très légers. L'élimination complète du métal précieux demande deux à trois jours. La solution dégage de l'anhydride sulfureux. Nous avons constaté que l'atmosphère du flacon décolore lentement un papier imprégné de solution iodo-iodurée. Le liquide renferme la totalité du plomb avec une notable proportion d'acide sulfurique.

La dissolution du sulfate de plomb dans l'acide nitrique est due à une décomposition. DITTE ⁽¹³⁾ admet

qu'il se forme du nitrate et que l'acide sulfurique est mis en liberté.

Le sulfure d'or que l'on recueille ici est constitué par 16,51 % de soufre et 83,48 % d'or.

A l'ébullition, avec l'acide dilué, il se produit des vapeurs nitreuses, la liqueur prend une teinte rougeâtre, qui est provoquée par la précipitation de l'or à l'état métallique. Celle-ci se fait toujours complètement et très rapidement. La solution contient tout le plomb et, par suite de l'oxydation du soufre, une forte proportion d'acide sulfurique.

L'acide concentré et froid donne le même résultat final, mais ici, la réaction est particulièrement violente, d'abondantes vapeurs nitreuses se dégagent et la presque totalité de l'or passe à l'état métallique. On ne retrouve qu'une trace de soufre dans l'insoluble.

En résumé, l'aurothiosulfate de plomb est décomposé par l'acide nitrique. L'oxydation d'une partie du soufre fournit de l'acide sulfurique en quantité notable. Le plomb reste intégralement dans la solution, et doit être à l'état de nitrate. L'or est précipité soit sous forme de sulfure, soit à l'état métallique. L'insoluble renferme d'autant moins de soufre que le pouvoir oxydant de l'acide est plus élevé.

Acide acétique. — *L'acide acétique concentré et froid* ne réagit pas sur ce corps qui demeure insoluble. On constate que sa couleur n'est pas sensiblement modifiée, elle reste encore parfaitement jaune serin, après

18 heures de contact. Il ne se produit pas de dégagement d'anhydride sulfureux. La liqueur provenant de cette action ne renferme pas de soufre, et ne donne pas de résidu métallique par évaporation, puis calcination.

Enfin, l'analyse du produit traité par l'acide concentré ne révèle pas de modifications importantes. Nous avons utilisé un sel, aussitôt après sa préparation, et ayant seulement séjourné une heure dans le vide en présence d'anhydride phosphorique et de charbon actif.

Il fournissait à l'analyse les chiffres suivants :

S. %	O % calculé d'après S.	Au. %	Pb. %	Total
17,76	13,32	27,01	41,53	99,62

Théorie pour $S^2 O^3 Au^2, 3 S^2 O^3 Pb.$

17,51	13,11	26,93	42,44	
-------	-------	-------	-------	--

Après avoir fait agir sur ce composé, l'acide acétique concentré 15 minutes à la température du laboratoire, nous avons isolé le produit par filtration sur un entonnoir de porcelaine à plaque perforée, et procédé à son lavage par l'alcool, puis par l'éther. A ce moment, la coloration n'a pas changé, nous le mettons à dessécher dans le vide pendant 18 heures. Après ce temps, le corps présentait une teinte orangée assez foncée, mais la composition suivante correspondant à son analyse, montre qu'il n'a pas été sensiblement transformé.

S. %	O % calculé d'après S.	Au. %	Pb. %	Total
16,71	12,73	28,56	42,93	100,75

Le rendement obtenu est de 93,21 %.

Le même sel est attaqué à froid, par l'acide acétique étendu titrant 25 % en poids. Après 5 minutes de contact, le corps a très légèrement bruni, il est isolé, lavé comme précédemment, puis laissé 24 heures dans le vide sec. Le produit possède alors une coloration marron foncé.

Le rendement est ici de 86,35 %.

Voici les résultats analytiques que nous avons obtenus :

S. %	O % calculé d'après S.	Au. %	Pb. %	Total
15,84	11,88	27,06	45,14	99,92

Ces chiffres mettent en évidence une diminution du soufre et une augmentation de la teneur en plomb.

L'acide acétique dilué à 10 % en poids réagit également.

A froid, le résidu insoluble dans un excès de réactif présente une coloration brun marron foncé, ce qui indique la formation de sulfure d'or. Nous avons vérifié que ce produit était constitué par du soufre, du plomb et de l'or. La recherche de l'acide hyposulfureux est également positive. Ceci montre que la décomposition de l'aurothiosulfate de plomb n'est que partielle.

La solution obtenue possède une coloration jaune pâle, elle contient du soufre, du plomb et de l'or. Laisse à la température du laboratoire, elle s'altère lentement. L'odeur de l'anhydride sulfureux n'est pas nettement perceptible, mais la décoloration d'un papier imprégné de liqueur iodo-iodurée s'effectue en 40 minutes. Après 3 jours de contact, l'or est totalement éliminé de la

solution, le plomb et le soufre précipitent partiellement avec ce métal. Le métalloïde resté dissous, est encore à l'état de dérivé incomplètement oxydé.

A la température du bain-marie bouillant, la même solution est rapidement décomposée, le résultat final est identique à celui que nous venons d'indiquer.

Nous avons traité une quantité connue d'aurothiosulfate de plomb, par 100 parties d'acide acétique dilué. Le résidu, après lavage à l'alcool, a été mis à dessécher dans le vide sec. Sa pesée a révélé que l'aurothiosulfate de plomb avait subi une perte de poids égale à 57,8 %. L'analyse a fourni les résultats suivants :

S. %	O % calculé d'après S.	Au. %	Pb. %	Total
15,59	11,69	27,64	44,03	98,95

La légère diminution du soufre, l'augmentation du plomb et de l'or, ainsi que la coloration brune du produit paraissent indiquer qu'il s'est formé une petite quantité de sulfure d'or.

La solution d'acide acétique dilué provenant de ce traitement, a été maintenue à la température du bain-marie bouillant pendant 5 heures. Elle laisse alors déposer un insoluble de couleur noire qui contient de l'or avec un peu de soufre et du plomb. Dans la liqueur, nous avons retrouvé 15,40 % de plomb, et une quantité de soufre nettement insuffisante, pour que la totalité de ce métal soit à l'état de combinaison oxygénée du soufre.

De toutes ces expériences, il faut retenir le fait que l'acide acétique dilué à froid, est beaucoup plus actif que l'acide concentré. Ceci semble montrer l'action dissociante de l'eau, conduisant à une destruction partielle du sel. Une certaine quantité du produit paraît se dissoudre, puis se décomposer. L'or passé en solution précipite intégralement avec un peu de soufre et une partie du plomb. Une certaine proportion de ce dernier métal reste dissous, vraisemblablement à l'état d'acétate, car la quantité de soufre que renferme la liqueur est très faible.

Dans le but de purifier le produit obtenu par double décomposition entre l'acétate neutre de plomb et l'aurothiosulfate de sodium, nous avons aussi essayé sur celui-ci l'action de l'acide acétique étendu à 5 % en volume.

Nous préciserons d'abord dans quelles conditions la préparation a été effectuée.

Nous avons fait réagir sur le sel d'or un excès d'acétate neutre de plomb égal à une fois et demie la quantité théorique. Les dilutions des liqueurs ont été choisies pour que le produit soit exempt d'acétate, et le corps insoluble qui se forme lorsqu'on mélange les solutions a été redissous avec quelques gouttes d'acide acétique pur. Nous avons ensuite ajouté 5 volumes d'alcool à 90°. Le produit blanc qui précipite a été recueilli selon

le procédé habituel, puis analysé. Sa composition centésimale est la suivante :

S.	O % calculé	Au.	Pb.	Total	Au.
%	d'après S.	%	%		S
14,56	10,92	21,52	48,26	95,16	1,47

Ce corps, comme tous ceux isolés dans les mêmes conditions, possède une teneur en soufre trop faible, pour que les deux métaux soient intégralement à l'état d'hyposulfite. Nous avons calculé que 12,45 % du plomb ne pouvait pas être combiné avec ce métalloïde.

Nous avons aussi mis en évidence la présence d'acide acétique, et ceci explique que le total des valeurs trouvées comme pourcentage pour les différents éléments est assez éloigné de 100.

Le corps précédemment obtenu a été laissé pendant 48 heures dans le vide sec, puis traité par une quantité d'acide acétique étendu égale au volume de la liqueur mère dans lequel il était primitivement dissous. Nous avons recueilli un insoluble de couleur marron pâle, dont voici les résultats d'analyse :

S.	O % calculé	Au.	Pb.	Total	Au.	Rende-
%	d'après S.	%	%		S.	ment
13,51	10,13	6,47	59,52	89,63	0,47	56 %
13,62	10,21	6,57	59,62	89,92	0,48	

Calculé pour $2 \text{ S}^2 \text{ O}^3 \text{ Pb. (CH}^3 \text{ CO}^2)^2 \text{ Pb.}$

13,35	9,97	64,49
-------	------	-------

Ces chiffres, nous ont amené à penser que le résidu insoluble dans l'acide acétique étendu est de l'hyposul-

fite acétate de plomb souillé par une certaine quantité de sulfure d'or.

En ajoutant de l'alcool à la liqueur jaune pâle qui provenait de ce traitement nous avons isolé un corps de couleur jaune verdâtre. Celui-ci, après dessiccation dans le vide, présentait une teinte légèrement brune et possédait la composition centésimale indiquée ci-dessous :

S. %	O % calculé d'après S.	Au. %	Pb. %	Total	Au. S.	Rende- ment
13,92	10,44	46,41	29,45	100,22	3,33	29 %
13,74	10,30	45,75	29,21	99,00		

Théorie pour $S^2 O^3 Au^2$, $S^2 O^3 Pb$.

15,52	47,79	25,10	3,08
-------	-------	-------	------

Le produit ainsi séparé est très riche en or. Sa coloration parait indiquer qu'il contient du sulfure d'or, cependant, ces résultats sont assez voisins des chiffres théoriques calculés pour $S^2 O^3 Au^2$. $S^2 O^3 Pb$.

L'intérêt que présente cette expérience est de montrer que le produit, non défini, obtenu par action de l'acétate neutre de plomb sur l'aurothiosulfate de sodium, peut être fragmenté en deux corps. L'un insoluble dans l'acide acétique étendu, est de l'hyposulfite acétate de plomb, l'autre, qui renferme la presque totalité de l'or est assez voisin d'un aurothiosulfate de plomb qui aurait pour formule $S^2 O^3 Au^2$. $S^2 O^3 Pb$.

Par contre, si l'on soumet au même traitement, *un corps préparé avec le nitrate de plomb*, celui-ci se comporte comme un produit parfaitement homogène.

Le sel utilisé répondait à la composition suivante :

S.	O % calculé	Au.	Pb.	Total	Au.
%	d'après S.	%	%		S
17,60	13,27	26,68	42,60	99,25	1,50

Il a été laissé pendant 24 heures dans le vide sec, puis repris deux fois par une quantité d'acide acétique étendu, égale au volume de la liqueur mère dans lequel celui-ci était primitivement dissous.

Le composé ne paraît pas subir de modification, cependant, on constate qu'après dessiccation le résidu insoluble possède une coloration brun pâle.

L'analyse de ce dernier a fourni les résultats suivants :

S.	O % calculé	Au.	Pb.	Total	Au.	Rende-
%	d'après S.	%	%		S.	ment
16,34	12,22	24,30	47,60	100,46	1,48	82,8
16,21	12,15	24,34	47,57	100,27	1,50	

La liqueur qui résulte de cette action est de couleur jaune clair. Par addition d'alcool, elle donne un très léger louche et la quantité de produit passé en solution est insignifiante.

Le rendement calculé pour le traitement ci-dessus, confirme que la majeure partie de l'aurothiosulfate de plomb est resté insoluble. Ce dernier paraît avoir supporté une légère altération, qui se manifeste par l'augmentation très nette de la teneur en plomb et par une diminution du soufre et de l'or. Le total des pourcentages des résultats analytiques qui est un peu supérieur à 100, et la coloration légèrement brune du composé

semblent indiquer qu'il s'est formé une petite quantité de sulfure d'or.

Acide sulfhydrique. — L'acide sulfhydrique sec n'a pas d'action sur l'aurothiosulfate de plomb sec. Le produit qui est jaune pâle prend seulement une teinte orangée.

Si l'on fait agir l'hydrogène sulfuré sur le corps en suspension dans l'alcool absolu, celui-ci n'est pas sensiblement altéré. Il noircit immédiatement si l'alcool utilisé renferme une petite quantité d'eau. En suspension aqueuse, le composé subit instantanément la même transformation.

Les deux métaux demeurent insolubles, mais du soufre passe dans la liqueur. Nous avons constaté que la solution aqueuse renfermait de l'acide hyposulfureux et une certaine quantité d'acide sulfurique.

La présence de ces acides a été mise en évidence de la manière suivante :

Un excès d'acétate de zinc est ajouté à la liqueur pour précipiter tout l'hydrogène sulfuré. Le sulfure de zinc formé est ensuite séparé par filtration. Sur une portion du liquide recueilli la recherche de l'acide hyposulfureux est effectuée. Pour cela, il est additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique, puis porté à la température de l'ébullition; il se trouble par suite de la mise en liberté de soufre et laisse dégager de l'anhydride sulfureux qui décolore l'eau iodée.

Le reste du filtrat sert à la caractérisation de l'acide sulfurique. Dans ce liquide bouillant, quelques gouttes

de solution de chlorure de baryum fournissent immédiatement un louche intense de sulfate de baryum, insoluble dans l'acide chlorhydrique.

Dans une expérience, où nous avons fait réagir l'hydrogène sulfuré sur une quantité déterminée d'aurothiosulfate de plomb, mis en suspension dans l'eau, nous avons retrouvé 8,5 % du soufre total dissous à l'état d'acide sulfurique.

En résumé, tout l'or et le plomb sont restés insolubles. Du soufre passe en solution, la majeure partie à l'état d'acide hyposulfureux, mais aussi une petite quantité sous forme d'acide sulfurique.

Sulfure d'ammonium. — Avec le sulfure d'ammonium, l'aurothiosulfate de plomb noircit immédiatement. Le plomb et la presque totalité de l'or demeurent insolubles. Une très faible quantité du dernier métal se dissout à l'état de sulfure double. La dissolution de l'or n'est jamais totale, à froid même après plusieurs jours, ou à chaud après une digestion d'une heure trente. Le soufre se trouve dans la liqueur, une petite quantité est en sulfate, le reste sous forme d'hyposulfite.

Dans un essai, où le corps a été laissé en contact avec le réactif pendant 8 jours à la température du laboratoire, la quantité d'or solubilisée a été de 7,04 %. L'acide sulfurique dosé dans le liquide représentait 14,56 % du soufre total.

Sulfure acide de sodium. — Le sulfure acide de sodium réagit aussi. Le corps devient noir immédiate-

ment. Le plomb reste insoluble, mais le sulfure d'or formé se dissout dans un excès de réactif. *A froid*, la dissolution de l'or est totale après 48 heures. *A chaud*, à la température de l'ébullition, celle-ci se fait instantanément. La liqueur contient aussi du soufre à l'état d'hyposulfite et une certaine quantité de sulfate.

A froid, après 3 jours de contact nous avons retrouvé en solution 10,83 % du soufre total transformé en sulfate.

Sulfure neutre de sodium. — Le sulfure neutre de sodium réagit de façon analogue. La dissolution du sulfure d'or est totale à froid après 48 heures. A chaud, elle est immédiate. Le soufre se trouve dans la liqueur à l'état d'hyposulfite et de sulfate.

L'acide sulfurique dosé dans la solution, après 3 jours de contact à froid, représentait 10,3 % du soufre total.

En résumé, les sulfures alcalins réagissent sur l'aurothiosulfate de plomb. Les deux métaux passent à l'état de sulfures, mais la dissolution de l'or dans un excès de réactif, grâce à la formation d'un sulfure double, ne se fait avec facilité que dans le cas des sulfures neutre et acide de sodium. Il faut souligner que dans toutes ces actions, la liqueur renferme le soufre à l'état d'hyposulfite, mais aussi sous forme de sulfate. La quantité de métalloïde transformé en acide sulfurique varie de 10,3 à 14,56 %.

Les réactifs alcalins comme *la soude et l'ammoniaque* décomposent l'aurothiosulfate de plomb et fournissent les résultats suivants.

Lessive de soude. — A froid, la lessive de soude réagit immédiatement, le sel devient brun marron foncé et se dissout après trituration. La solution alcaline obtenue est légèrement louche et colorée en brun pâle. Rapidement, le trouble s'accroît et la coloration passe au brun noirâtre. Après trente minutes de contact, la liqueur toujours très trouble a pris une teinte rouge violacé, et, vue sous une faible épaisseur, elle est verte par transparence. L'observation de ce dichroïsme indique, qu'à ce moment, de l'or à l'état métallique se trouve déjà en suspension au sein du liquide. Un insoluble de couleur bleu noirâtre se rassemble ensuite au fond du récipient. Cette précipitation est lente, il faut en général attendre 24 heures pour avoir un liquide à peu près limpide. L'insoluble recueilli est constitué par de l'or métallique. En liqueurs concentrées, celui-ci est toujours souillé d'une trace de soufre et de sulfure d'or, il est à l'état pur lorsqu'on opère en solutions diluées. Dans tous les cas, la trituration avec un agitateur de la poudre bleue précipitée a permis de mettre en évidence la présence de paillettes d'or métallique.

La solution renferme la totalité du plomb, beaucoup de soufre à l'état d'hyposulfite et une trace de sulfate.

Au *bain-marie bouillant*, la réaction est beaucoup plus rapide, elle est complète en 30 minutes. Les résultats sont les mêmes que ceux indiqués pour l'action à froid, l'or est totalement précipité à l'état métallique, le plomb reste dans la liqueur ainsi que le soufre. La majeure partie du métalloïde est en hyposulfite, mais une petite quantité existe aussi sous forme de sulfate.

En faisant réagir la soude étendue titrant 15 % d'hydroxyde à la température du bain-marie bouillant pendant 4 heures, nous avons retrouvé en solution 16,90 % du soufre total à l'état de sulfate.

Ammoniaque. — L'ammoniaque réagit à froid sur l'aurothiosulfate de plomb. Le passage en solution d'une très faible portion de l'or et d'une certaine quantité de soufre montre qu'il se produit une décomposition. Le corps insoluble dans l'ammoniaque possède une coloration jaune pâle, il renferme la totalité du plomb avec du soufre et de l'or.

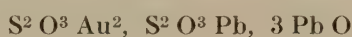
Nous avons traité un poids connu d'aurothiosulfate de plomb par 5 parties d'ammoniaque.

Le résidu insoluble a été mis à dessécher dans le vide, puis analysé. Sa composition est la suivante :

S. %	Au. %	Pb. %
8,67	24,47	56,42

Nous constatons que ce corps contient une proportion élevée d'or, et nous avons calculé que 98,5 % du métal précieux se trouvait dans ce résidu.

D'autre part, nous voyons que la teneur en soufre est très faible. Celle-ci est nettement insuffisante pour que les deux métaux puissent être à l'état d'hyposulfite. Nous avons pensé que l'action de l'ammoniaque pouvait entraîner la formation d'un aurothiosulfate de plomb basique. Nous avons d'ailleurs remarqué que les chiffres ci-dessus sont assez voisins de ceux calculés pour



S. %	Au. %	Pb. %
8,57	26,37	44,43

La solution ammoniacale filtrée a été mise à évaporer dans le vide en présence d'un desséchant. Elle laisse comme résidu un corps solide blanc, amorphe, qui est extrêmement soluble dans l'eau. Celui-ci renferme du soufre, de l'or et de l'ammoniaque. Son analyse a fourni les chiffres suivants.

S. %	O % calculé d'après S.	Au. %	NH ⁴ %	Total
29,40	22,05	26,44	12,39	90,28

Le corps que l'on sépare ainsi, n'est pas suffisamment riche en or pour correspondre à l'aurothiosulfate d'ammonium déjà connu, dont la composition centésimale est la suivante :

S. %	O. %	Au. %	NH ⁴ %
26,98	20,19	41,47	11,36

L'ammoniaque réagit donc sur l'aurothiosulfate de plomb. Le produit insoluble renferme la totalité du

plomb, avec une certaine quantité de soufre et d'or. Les proportions de ces éléments coïncident assez bien, avec celles d'un aurothiosulfate de plomb basique. L'ammoniaque dissout une partie de l'or et du soufre. La liqueur mise à évaporer dans le vide, laisse comme résidu un corps dont la constitution ne correspond pas à celle de l'aurothiosulfate d'ammonium, mais qui pourrait être un mélange de ce sel avec un autre hyposulfite.

Action des réducteurs

Les divers réactifs réducteurs dont nous avons essayé l'action, sont : *l'acide oxalique, le chlorure stanneux, le sulfate ferreux, le formol* et, parmi les corps à fonction phénolique, *l'hydroquinone, le pyrogallol, le tanin et la résorcine.*

Acide oxalique. — *A froid, l'acide oxalique en solution aqueuse à 10 % réagit lentement. Cependant, l'aurothiosulfate de plomb prend immédiatement une teinte orangée et une certaine quantité d'or passe en solution, mais ce métal précipite ultérieurement, et de façon complète en trois jours. L'odeur de l'anhydride sulfureux est très nettement perceptible au-dessus de la solution; un papier imprégné de solution iodo-iodurée se décolore rapidement. Nous avons, de plus, observé que la liqueur présentait après quelque temps, un trouble blanchâtre dû à une précipitation de soufre. Après plusieurs jours*

de contact à froid, une certaine quantité de ce métal-loïde se trouve dans la solution à l'état de sulfate, et une autre partie sous forme de dérivé incomplètement oxydé.

L'insoluble brun marron foncé est constitué par un mélange de sulfure d'or et d'oxalate de plomb.

La caractérisation de ce dernier corps a été faite en traitant le résidu, préalablement lavé à l'eau, par de l'acide nitrique dilué. On obtient ainsi une liqueur qui renferme la totalité du plomb à l'état de nitrate et qui, additionnée d'acide sulfurique, réduit abondamment une solution de permanganate de potassium, ce qui met en évidence la présence d'acide oxalique.

Après trois jours de contact, nous avons trouvé les quantités suivantes de soufre *dans la liqueur*, en rapportant les résultats à 100 grammes de sel : soufre à l'état de sulfate 2,11 % (soit 12,05 % du soufre total); soufre incomplètement oxydé : 5,95 % (soit 34 % du soufre total).

L'insoluble avait la composition suivante :

S	=	7,19 %	(soit 33,22 % du soufre total).
Au	=	25,94 %	
Pb	=	45,03 %	
(Coo) ²	=	19,14 %	
Total	=	97,30 %	

L'acide oxalique n'a pas été dosé dans le résidu; comme

il est combiné au plomb, nous avons calculé la quantité d'acide d'après le chiffre obtenu pour ce métal.

Ces résultats montrent que le sulfure d'or qui se forme contient 21,70 % de soufre.

Les dosages effectués n'ont permis de retrouver que 80 % du soufre total, mais, comme nous l'avons observé, une partie de ce métalloïde est éliminé à l'état d'anhydride sulfureux.

A la température du bain-marie bouillant, l'acide oxalique réagit, très rapidement. La décomposition s'effectue comme dans le cas de l'action à froid, et aboutit au même résultat final. L'or commence par entrer partiellement en solution, puis il est complètement précipité après deux heures de contact.

Dans une expérience, pour laquelle la température du bain-marie bouillant a été maintenue trois heures, nous avons obtenu les chiffres suivants :

En solution :

Soufre à l'état de sulfate : 2,71 % (soit 1,56 % du soufre total);

Soufre incomplètement oxydé : 2,20 % (soit 12,57 % du soufre total).

Pour l'insoluble :

S	=	9,37 %	(soit 46,85 % du soufre total).
Au	=	26,96 %	
Pb	=	42,83 %	
(Coo) ²	=	18,20 %	
Total	=	97,36	

Ici, le sulfure d'or qui prend naissance contient 25,79 % de soufre.

Une partie de ce métalloïde a été perdue sous forme d'anhydride sulfureux, ceci explique que nos dosages n'ont permis de retrouver que 75 % du soufre mis en expérience.

Dans cette réaction, l'acide oxalique se combine avec le plomb. Ceci entraîne la mise en liberté de l'acide aurothiosulfurique qui est instable et se décompose. On comprend ainsi l'observation du passage de l'or dans la solution et sa précipitation ultérieure.

Le sulfure d'or a toujours une teneur en soufre supérieure à celle de Au_2S_3 . Le métalloïde est donc en partie précipité, mais il en reste aussi dissous, à l'état de sulfate et de composé incomplètement oxydé. Enfin, une certaine quantité a été éliminée sous forme d'anhydride sulfureux.

Chlorure stanneux. — Le chlorure stanneux en solution chlorhydrique réagit de suite. L'aurothiosulfate de plomb se colore en brun rougeâtre et se dissout après trituration. La dissolution du corps paraît due à la présence de l'acide chlorhydrique entrant dans la constitution du réactif. La liqueur obtenue est parfaitement limpide de couleur brun marron pâle. Cette solution n'est pas stable, elle se trouble rapidement et devient brun marron foncé. L'odeur de l'hydrogène sulfuré est très nettement perceptible. Un papier im-

prégné de solution d'acétate de plomb noircit instantanément.

Rapidement, après 20 minutes de contact, l'or passé en solution se trouve à l'état de sulfure colloïdal. Celui-ci se prend en une masse gélatineuse qui se rétracte à la manière d'un caillot, et laisse exsuder un liquide parfaitement limpide et incolore.

Le plomb reste en solution avec une certaine quantité de soufre à l'état de sulfate.

Nous avons déjà signalé, que certains auteurs admettent que le sulfate de plomb ne peut pas exister en présence d'acide chlorhydrique. La solubilisation de ce corps serait due à la formation de chlorure de plomb, avec mise en liberté de l'acide sulfurique.

En faisant réagir le chlorure stanneux sur une quantité connue d'aurothiosulfate de plomb, nous avons retrouvé dans la solution, après 24 heures de contact à froid, 10,9 % du soufre total à l'état de sulfate. Nous avons vérifié que la liqueur ne renfermait pas ce métal-loïde sous forme de composé incomplètement oxydé.

L'insoluble est du sulfure d'or dont la composition centésimale suivante : $S = 12,82 \%$, $Au = 87,18 \%$, est assez voisine de celle de $Au S$.

La décomposition de l'aurothiosulfate de plomb par le chlorure stanneux paraît s'effectuer de la manière suivante : en présence de l'acide chlorhydrique, il se forme du chlorure de plomb, soluble dans un excès de réactif. L'acide aurothiosulfurique est par suite libéré,

il passe aussi en solution, mais il est instable, et se détruit en donnant du sulfure d'or.

Le soufre est donc partiellement précipité avec ce métal, mais une petite quantité, soit 10,9 %, reste en solution sous forme de sulfate. Enfin, une partie est éliminée à l'état d'hydrogène sulfuré.

Sulfate ferreux. — Le sulfate ferreux en solution aqueuse à 10 % brunit l'aurothiosulfate de plomb. A *froid*, après 48 heures de contact, le produit est devenu brun marron foncé. La totalité du plomb et de l'or demeurent insolubles avec une certaine quantité de soufre.

Dans la solution, la présence d'acide hyposulfureux a pu être mise en évidence. La caractérisation de cet acide a été faite, en portant la liqueur additionnée d'acide sulfurique à la température de l'ébullition; celle-ci prend alors un aspect laiteux dû à une précipitation de soufre et laisse dégager de l'anhydride sulfureux qui décolore l'eau iodée.

La recherche de l'acide hyposulfureux effectuée sur le résidu, donne un résultat négatif. Si l'on traite celui-ci par l'acétate d'ammoniaque, tout le plomb se dissout et la solution obtenue renferme de l'acide sulfurique. Le corps insoluble dans l'acétate d'ammoniaque est constitué par du sulfure d'or.

La décomposition de l'aurothiosulfate de plomb est donc totale et aboutit à la formation de sulfate de plomb et de sulfure d'or.

A chaud, à la température du bain-marie bouillant, il faut 11 heures de contact, pour que la réaction soit complète. Après ce temps, l'insoluble ne contient plus d'acide hyposulfureux. Comme dans le cas de l'action à froid, il se forme du sulfate de plomb et du sulfure d'or, une certaine quantité de soufre demeure en solution à l'état d'acide hyposulfureux.

Le sulfure d'or renferme 17,8 % de soufre, cette teneur est donc supérieure à celle de Au S.

Formol. — Avec le formol *en solution aqueuse à 10 %*, l'aurothiosulfate de plomb devient immédiatement brun rougeâtre. A froid, une certaine quantité d'or se dissout tout d'abord, puis est ensuite totalement précipité en un temps relativement court, généralement après vingt-quatre heures. On observe que la solution présente à un moment un trouble blanchâtre dû à une élimination de soufre. L'odeur de l'anhydride sulfureux n'est pas nettement perceptible, mais un papier imprégné de solution iodo-iodurée se décolore très lentement. Le plomb passe dans la liqueur, mais la dissolution de ce métal dans un excès de réactif se fait péniblement, et demande plusieurs jours pour être complète. Ainsi, dans une expérience, où nous avons pris soin de renouveler quotidiennement la solution de formol, le plomb n'a été entièrement solubilisé qu'après sept jours de contact. Le résidu provenant de ce traitement possédait une coloration noire et était du sulfure d'or.

Une certaine quantité de soufre a été retrouvée dans

la liqueur à l'état de dérivé incomplètement oxydé. On constate que la solution additionnée d'acide chlorhydrique et de chlorure de baryum fournit un précipité, après traitement par le brome.

A la température du bain-marie bouillant, le corps prend rapidement une coloration noire. Le dégagement d'anhydride sulfureux est ici très net, et la liqueur présente encore un trouble blanchâtre dû à une précipitation de soufre. Du plomb passe en solution avec une certaine quantité de ce métalloïde, celui-ci se trouve à l'état de dérivé incomplètement oxydé. La dissolution du plomb dans un excès de réactif est aussi difficile qu'à froid, elle n'est pas totale après 20 heures de contact, même en changeant plusieurs fois la solution de formol. En traitant l'insoluble par l'acétate d'ammoniacque, la totalité du plomb se dissout, il reste du soufre d'or comme résidu. Dans la liqueur obtenue, nous avons pu caractériser la présence d'acide sulfurique et d'anhydride sulfureux.

Dans une expérience, où nous avons fait agir, à la température du bain-marie bouillant, le formol en solution aqueuse à 10 % pendant 20 heures, l'insoluble que nous avons recueilli présentait une coloration noire et contenait encore 60 % du plomb total mis en expérience. L'analyse a fourni les chiffres suivants :

S %	Au %	Pb %
12.89	39.95	40.32

En résumé, l'aurothiosulfate de plomb est décomposé

par le formol en solution aqueuse à 10 %. Il se forme du sulfure d'or et de l'anhydride sulfureux se dégage. Le plomb passe en solution, avec une certaine quantité de soufre à l'état de dérivé incomplètement oxydé. La dissolution du plomb dans un excès de réactif se fait très lentement. En renouvelant plusieurs fois la liqueur, elle est totale après 7 jours de contact. A la température du bain-marie bouillant, la solubilisation ne paraît pas être plus facile puisque celle-ci n'est pas complète en 20 heures.

Corps phénoliques — Les corps à fonction phénolique tels que le *tanin*, le *pyrogallol*, l'*hydroquinone*, la *résorcine en solution aqueuse à 10 %*, provoquent un brunissement immédiat. Avec tous ces réactifs, une certaine quantité d'or passe en solution, puis précipite complètement par la suite.

Une très faible quantité de soufre, en acide sulfurique, reste dissous dans la liqueur.

L'insoluble présente une coloration brun marron foncé ou noirâtre. Il renferme la totalité de l'or et du plomb. La combinaison de ce dernier métal est soluble dans l'acétate d'ammoniaque. Nous avons constaté que le liquide, ainsi obtenu, renferme de l'acide hyposulfureux et une certaine quantité d'acide sulfurique. La transformation de l'hyposulfite de plomb en sulfate est donc partielle.

L'or est toujours à l'état de sulfure, mais dans le cas de la résorcine, après avoir maintenu la température

du bain-marie bouillant pendant 16 heures, nous avons observé la présence de paillettes d'or métallique.

Nous avons fait agir les différents réactifs à la température du bain-marie bouillant. Après 14 heures de contact, l'insoluble a été recueilli, puis mis à dessécher dans le vide. Nous avons ensuite procédé à son analyse et voici les chiffres que nous avons obtenus :

	S %	Au %	Pb %
tanin	13,70	28,76	46,41
hydroquinone	13,79	28,25	45,66
pyrogallol	11,89	28,69	47,26
résorcine	11,54	29,96	49,36

Si nous comparons ces résultats à la composition centésimale de l'aurothiosulfate de plomb $\text{S}^2\text{O}^3\text{Au}^2, 3 \text{S}^2\text{O}^3\text{Pb}$, nous remarquons que dans tous les cas, la teneur en soufre a diminué, ceci explique l'augmentation de la proportion d'or et de plomb. Cette constatation et la coloration brun noirâtre que présentaient tous les insolubles, montrent bien que le corps a subi une décomposition. Il se forme du sulfure d'or et exceptionnellement de l'or métallique, avec la résorcine à chaud. Une partie du plomb est passé à l'état de sulfate, mais une certaine quantité se trouve encore sous forme d'hyposulfite. Ceci permet de comprendre que la quantité de soufre dosé dans les insolubles est relativement élevée. La majeure partie de ce métalloïde est donc insolubilisé avec les deux métaux, mais il faut aussi noter que, dans les différentes liqueurs, l'existence d'acide sulfurique a pu être mise en évidence.

ACTION DES OXYDANTS

Nous avons aussi utilisé quelques réactifs oxydants tels que *l'eau oxygénée*, *le permanganate de potassium* et *l'iode*.

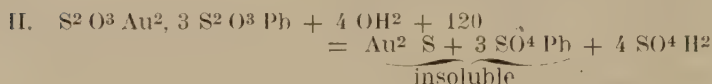
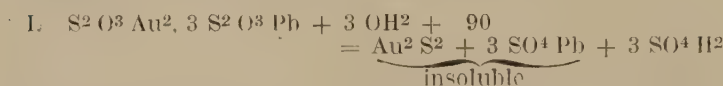
Eau oxygénée. — L'eau oxygénée neutre dont nous avons fait usage, *titrait 10 volumes*, elle a été préparée en épuisant avec de l'éther un peroxyde industriel à 100 volumes. La solution étherée, décantée, laisse après évaporation dans le vide un soluté aqueux d'eau oxygénée dont le titre est, en général, voisin de 300 volumes. Par une dilution convenable, il suffit de l'amener à la concentration voulue.

A froid, l'eau oxygénée réagit instantanément sur l'aurothiosulfate de plomb, celui-ci prend immédiatement une coloration brun marron foncé et la solution devient nettement acide au tournesol. Il se produit un dégagement lent d'oxygène correspondant à une destruction partielle d'eau oxygénée. L'or est toujours insolubilisé à l'état de sulfure mais, suivant les proportions de réactif, mises en œuvre, et que nous préciserons ultérieurement, celui-ci est plus ou moins riche en soufre. Le reste du métalloïde est oxydé en acide sulfurique, dont une partie passe dans la liqueur; mais une certaine quantité se combine au plomb qui, de ce fait, se retrouve intégralement dans le résidu. En reprenant celui-ci par de l'acétate d'ammoniaque, il est, en effet, possible de dissoudre la totalité du plomb, et de caractériser ensuite

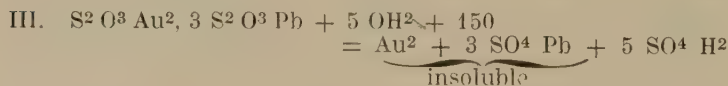
dans la solution ainsi obtenue, la présence d'acide sulfurique.

Nous avons en outre vérifié au moyen du brome, que le soufre existant dans la liqueur est totalement transformé en sulfate.

Dans les expériences faites à froid, les deux réactions suivantes ont été réalisées :



A la température du bain-marie bouillant, l'eau oxygénée se détruit rapidement en donnant un dégagement tumultueux d'oxygène naissant. L'oxydation est alors plus énergique et permet d'avoir l'or à l'état métallique. C'est ainsi qu'en opérant à cette température et avec un excès de réactif, nous avons pu effectuer la décomposition représentée ci-dessous :



Dans toutes ces expériences, l'acide sulfurique a été dosé pondéralement à l'état de sulfate de baryum.

Pour l'analyse de l'insoluble, dans le cas de l'équation II, la teneur en soufre étant insuffisante pour permettre le dosage du plomb sous forme de sulfate,

nous avons modifié la technique habituellement suivie. La liqueur provenant de l'oxydation par le brome est additionnée d'un excès de solution saturée de bicarbonate de sodium qui, par double décomposition, transformera le sulfate de plomb en carbonate insoluble et sulfate alcalin soluble. Après 3 ou 4 jours de contact, le précipité restant est recueilli sur un filtre. Il est constitué par du carbonate de plomb, souillé d'une certaine proportion d'or métallique. Il suffit de le traiter par l'acide nitrique dilué à chaud, pour séparer l'or du plomb. Ce dernier métal passe en solution et peut être ensuite déterminé par le procédé habituel.

Pour le résidu correspondant à la réaction III, comme il est formé par un mélange d'or métallique et de sulfate de plomb, nous n'avons pas jugé nécessaire de lui faire subir l'oxydation par le brôme, nous l'avons immédiatement traité par la solution saturée de bicarbonate de sodium, et opéré ensuite comme précédemment.

Expériences faites à froid, avec une quantité d'eau oxygénée fournissant 9 et 12 atomes d'oxygène pour une molécule d'aurothiosulfate de plomb.

En faisant réagir une proportion d'eau oxygénée égale à la quantité théorique nécessaire pour avoir l'équation I, soit 9 atomes d'oxygène pour une molécule d'aurothiosulfate de plomb, les résultats que nous avons obtenus, ne coïncidaient pas parfaitement avec ceux indiqués pour cette réaction. D'ailleurs, le dégage-

ment gazeux que nous avons observé, montre qu'une partie de l'oxygène se perd dans l'atmosphère.

Nous avons, cependant, pu reproduire le premier schéma en ajoutant un excès d'eau oxygénée égal au tiers de la quantité théorique, soit 12 atomes d'oxygène, pour une molécule d'aurothiosulfate.

L'insoluble recueilli présentait une coloration gris noirâtre. Il a été laissé dans le vide sec, puis analysé.

Voici les chiffres qui ont été trouvés :

Eau oxygénée	S %	Au %	Pb %	Au S
en quantité théorique ..	11,68	29,15	45,88	2,50
excès de 1/3	11,26	28,67	45,08	2,54
calculé pour Au ² S ² + 3 SO ⁴ Pb.	11,71	28,83	45,39	2,45

En outre, d'après l'équation I, l'oxydation d'une molécule d'aurothiosulfate de plomb donne 3 molécules d'acide sulfurique, soit 20 gr. 07 pour 100 grammes de sel.

Or, dans nos expériences le dosage de l'acide sulfurique montre, qu'en utilisant la quantité théorique d'eau oxygénée, 100 grammes de corps fournissent 17 gr. 91 de cet acide, soit 2,67 molécules pour une molécule d'aurothiosulfate de plomb. En ajoutant l'eau oxygénée en excès, il se forme 20 gr. 32 d'acide sulfurique pour 100 grammes de composé, ce qui correspond à 3,03 molécules d'acide pour une molécule d'aurothio-

sulfate. Ces derniers résultats sont donc très proches des quantités mentionnées pour la réaction I.

Expérience faite à froid en présence d'un excès d'eau oxygénée.

A la température du laboratoire et pendant 24 heures, l'aurothiosulfate de plomb a été laissé en contact avec un excès d'eau oxygénée, représentant trois fois la quantité théorique nécessaire pour réaliser l'équation II.

L'analyse de l'insoluble conduit aux résultats numériques suivants :

	S %	Au %	Pb %	Au
Trouvé	9,29	29,21	46,00	<u>S</u> 3,14
Calculé pour Au ² S + 3 SO ⁴ Pb.	9,59	29,52	46,48	3,07

D'après la réaction II, l'oxydation d'une molécule d'aurothiosulfate de plomb produit 4 molécules d'acide sulfurique; soit 26 gr. 76 grammes d'acide pour 100 gr. de corps.

Ici, l'acide sulfurique dosé dans la solution a révélé que 100 grammes de sel donnent 27 gr. 67 de cet acide, soit 4,13 molécules pour une molécule d'aurothiosulfate.

Expérience faite à la température du bain-marie bouillant avec un excès d'eau oxygénée.

A la température du bain-marie bouillant, l'aurothio-

sulfate de plomb a été traité par un volume d'eau oxygénée fournissant quatre fois la quantité théorique d'oxygène mentionnée pour l'équation III.

Nous avons observé que la liqueur présentait à un certain moment une teinte rouge violacé.

L'insoluble a été recueilli, puis analysé et voici les chiffres que nous avons obtenus :

	S %	Au %	Pb %	Au S
Trouvé	7,42	30,32	47,35	4,08
Calculé pour Au ² + 3 SO ⁴ Pb.	7,37	30,24	47,64	4,10

Théoriquement, l'oxydation d'une molécule d'aurothiosulfate de plomb donne 5 molécules d'acide sulfurique, soit 33 gr. 45 pour 100 grammes de corps.

La quantité d'acide sulfurique que nous avons retrouvée dans la liqueur correspond à 4,95 molécules, soit pour 100 grammes de produit, 33 gr. 14 d'acide.

La décomposition de l'aurothiosulfate de plomb par l'eau oxygénée se fait donc avec une extrême facilité. A froid, l'or est toujours insolubilisé à l'état de sulfure. Suivant les proportions de réactif, mises en expérience, il est possible d'avoir Au² S² ou Au² S. L'oxydation du soufre donne de l'acide sulfurique, dont une partie se combine au plomb et demeure insoluble, le reste passe en solution. La quantité de cet acide existant dans la liqueur est par suite variable, et dépend de la proportion d'eau oxygénée utilisée. A la température du bain-

marie bouillant, le sulfure d'or formé est décomposé, le soufre est totalement oxydé en acide sulfurique et l'or, à l'état métallique, reste insoluble.

Permanganate de potassium. — Le permanganate en solution aqueuse à 1 % décompose l'aurothiosulfate de plomb. La décoloration du réactif s'effectue instantanément, avec précipitation d'oxyde de manganèse. Tout le soufre est transformé en sulfate dont la majeure partie passe dans la liqueur. Malgré l'insolubilité de l'aurothiosulfate de plomb, la réaction est assez rapide, elle est complète après 4 heures de contact à froid, en 3 heures à la température du bain-marie bouillant. La liqueur permanganique ayant été renouvelée plusieurs fois, nous avons constaté qu'après les temps précédemment indiqués, la recherche de l'acide sulfurique dans la solution devient négative.

Le produit insoluble recueilli après ce traitement est brun marron foncé. Il est constitué par une notable proportion d'oxyde de manganèse, l'or est à l'état métallique et le plomb en sulfate. En reprenant le résidu par l'acétate d'ammoniaque, nous avons, en effet, pu dissoudre la totalité du dernier métal, puis dans la liqueur obtenue, caractériser ensuite l'acide sulfurique.

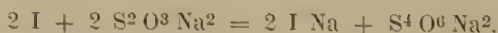
Le permanganate de potassium est donc un réactif suffisamment énergique pour réaliser l'oxydation intégrale du métalloïde. Ceci entraîne la séparation de l'or à l'état métallique et la formation de sulfate de plomb insoluble. Le résidu contient toujours une certaine

quantité d'oxyde de manganèse. L'excès d'acide sulfurique passe en solution, vraisemblablement à l'état de sulfates de potassium et de manganèse.

Iode. — A froid, une solution iodo-iodurée d'iode $\frac{N}{10}$

réagit immédiatement sur l'aurothiosulfate de plomb, qui prend une teinte brun marron pâle. Nous avons aussi observé la décoloration du réactif. Si l'on ajoute un excès de solution iodée, de manière à obtenir finalement une liqueur colorée en brun, les deux métaux sont retrouvés en totalité dans l'insoluble. Le plomb est à l'état d'iodure, celui-ci est, en effet, soluble dans l'eau chaude et, par refroidissement de la solution, précipite en petits cristaux de couleur jaune. L'or reste combiné à du soufre. Ce métalloïde passe aussi en solution, la majeure partie est oxydée en tétrathionate, mais il se forme aussi une petite quantité de sulfate.

Dans une expérience, le volume de solution iodée que nous avons utilisé était tel que huit atomes d'iode auraient été mis en présence d'une molécule d'aurothiosulfate de plomb. Cette quantité représente donc le double de celle qui serait nécessaire pour transformer en tétrathionate les quatre radicaux hyposulfureux. On sait que la décomposition d'un hyposulfite s'effectue selon le schéma :



Après 48 heures de contact à froid, nous avons séparé l'insoluble et dosé dans la liqueur l'excès d'iode au

moyen d'une solution titrée d'hyposulfite de sodium. D'après les résultats obtenus, nous avons calculé qu'une molécule d'aurothiosulfate de plomb consomme 5,2 atomes d'iode, ce qui peut s'expliquer par le fait qu'une partie du soufre a été transformé en sulfate. Nous avons, en effet, retrouvé dans la solution 34 % de ce métalloïde, dont l'oxydation avait été poussée jusqu'à ce terme.

En ce qui concerne l'insoluble, celui-ci contient la totalité du plomb et de l'or. Le premier de ces métaux est passé à l'état d'iodure, mais le second est resté combiné à une petite quantité de soufre. D'après nos résultats d'analyse, si la totalité de l'or est sous forme de sulfure, celui-ci contiendrait 12,85 % de soufre et 87,14 % d'or. Il aurait donc une composition voisine de Au S , dont les chiffres théoriques sont $\text{S} = 13,89 \%$, $\text{Au} = 86,1 \%$.

En résumé, l'aurothiosulfate de plomb : $\text{S}^2 \text{O}^3 \text{Au}^2$, $3 \text{S}^2 \text{O}^3 \text{Pb}$, préparé ainsi que nous l'avons indiqué est amorphe et, par suite de son insolubilité dans les principaux dissolvants usuels, il n'a pas été possible de l'obtenir à l'état cristallisé. Cependant, la dissolution intégrale du produit dans l'acide chlorhydrique concentré et froid, montre que celui-ci n'est pas souillé par la présence d'impuretés insolubles, en particulier, par des traces de sulfure d'or.

Les propriétés chimiques que nous venons d'exposer, nous permettent de faire les déductions suivantes :

L'aurothiosulfate de plomb est décomposé par la plupart des réactifs, avec formation de sulfure d'or.

Les acides minéraux, l'acide oxalique, le sulfate ferreux, donnent un sulfure riche en soufre, voisin de $\text{Au}^2 \text{S}^3$. Avec l'eau oxygénée, en faisant varier les quantités mises en œuvre, on obtient $\text{Au}^2 \text{S}^2$ ou $\text{Au}^2 \text{S}$. Le chlorure stanneux fournit un sulfure, dont la composition est comprise entre celle des deux précédents. Enfin, pour l'iode les proportions de métal et de soufre retrouvées, coïncident assez bien avec celles de Au S .

Dans quelques cas, l'or a été insolubilisé à l'état métallique. Ceci se produit à froid, avec la soude et le permanganate de potassium; pour l'eau oxygénée en excès et la résorcine, il faut opérer à la température du bain-marie bouillant.

Toutes les réactions fournissent une proportion élevée de sulfate, non seulement des réactifs oxydants tels que l'eau oxygénée, le permanganate de potassium, l'iode, mais aussi l'acide chlorhydrique, la soude, l'acide sulfhydrique, les sulfures neutres et acides de sodium.

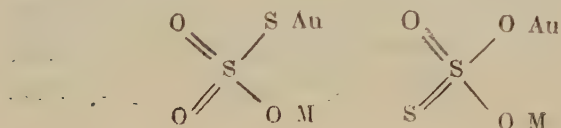
Nous rappellerons les résultats obtenus : à froid, avec l'acide chlorhydrique dilué et concentré 18,71 et 19,51 % du soufre total, ont été transformés en acide sulfurique, la soude en a donné 16,9 %, l'acide sulfhydrique 8,5 % et les sulfures alcalins de 10,5 à 14,56 %. Ces chiffres montrent nettement que la formation d'une quantité notable de sulfate est bien une propriété particulière aux aurothiosulfates, et ceci les différencie des hyposulfites, dont la décomposition fournit aussi de

l'acide sulfurique, mais seulement en petite quantité (moins de 3 % dans le cas de l'acide chlorydrique).

Il faut encore noter que la dissimulation du radical hyposulfureux est faible. Celle-ci est nulle, vis-à-vis des réactifs alcalins et de l'iode. Avec les acides minéraux, la décomposition du produit donne de l'anhydride sulfureux et un précipité de soufre. Cette transformation rappelle donc celle qui s'observe avec les hyposulfites, mais nous avons vu qu'elle en différait par la production d'une forte proportion de sulfate. Dans un cas seulement, celui de l'acide chlorhydrique dilué et froid, la dissimulation de l'acide hyposulfureux a pu être observée pendant un certain temps. Ainsi, nous avons constaté que la décoloration d'un papier imprégné de solution iodo-iodurée, placé au-dessus de la liqueur demande 40 minutes. D'autre part, cette dernière ne commence à présenter un trouble blanchâtre, dû à la précipitation de soufre, qu'après 5 heures de contact.

Dans l'ensemble l'aurothiosulfate de plomb possède des propriétés qui rappellent celles des autres dérivés connus. Elles confirment les idées déjà acquises sur la constitution chimique de ces corps.

Nous avons signalé que les auteurs avaient proposé les deux schémas de représentation suivants :



Nous savons aussi que MAC CLUSKEY et EICHELBERGER ont admis l'existence simultanée de ces deux formes tautomères, mais que les travaux de M. PICON montraient que l'or était fixé à un atome de soufre.

En faisant l'étude des propriétés de l'aurothiosulfate de plomb, nous avons observé que ce sel était décomposé par la plupart des réactifs en fournissant du sulfure d'or.

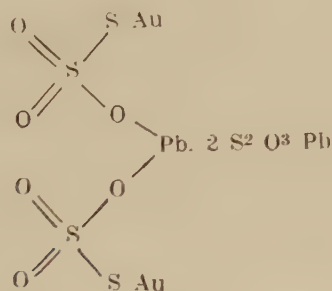
La première des deux formules représentée ci-dessus, permet de comprendre aisément ce mode de décomposition. Elle n'exclut pas la séparation de l'or à l'état métallique par des corps oxydants, tels que l'eau oxygénée et le permanganate de potassium. On peut dire que ceux-ci sont assez énergiques, pour séparer l'or du soufre et transformer le métalloïde en sulfate.

Avec la deuxième formule, où le métal précieux est relié au soufre par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène, on ne peut se rendre compte comment un réactif oxydant, tel que l'eau oxygénée pourrait donner du sulfure d'or.

C'est aussi la première formule qui nous a servi, lors de l'étude des propriétés chimiques, à expliquer la formation, à froid, de sulfate sous l'action de l'acide chlorhydrique. Ce que nous avons dit, dans ce cas, peut d'ailleurs être répété pour tous les autres réactifs, tels que l'acide sulfhydrique, les sulfures neutres et acides de sodium, qui fournissent également une proportion élevée de sulfate.

Nous avons encore constaté que, dans le cas de l'acide chlorhydrique, la décomposition rappelait celle des hyposulfites. Or, ceci concorde parfaitement avec les deux schémas ci-dessus, où le radical hyposulfureux se retrouve dans le complexe aurothiosulfurique.

En tenant compte des diverses propriétés des aurothiosulfates et de l'état de dissimulation du métal précieux, on a considéré que le complexe aurique pouvait être $S^2 O^3 Au H$ ou $[(S^2 O^3)^2 Au] H^3$. Il semble que la première représentation qui conduit à envisager l'aurothiosulfate de plomb comme un sel double :



correspond mieux aux faits d'expérience que nous avons relatés. Elle permet de comprendre que le nitrate, ou l'acétate neutre de plomb, puissent provoquer une élimination d'hyposulfite de plomb, alors que la totalité de l'or reste dissout et à l'état dissimulé.

Conclusions

Ces recherches ont été poursuivies en vue d'obtenir l'aurothiosulfate de plomb. HIMLY avait constaté que le sel de sodium de FORDOS et GÉLIS $\text{S}^2\text{O}^3\text{Au}^2 \cdot 3 \text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2$ donnait un précipité avec les sels de plomb solubles. Le produit qui se forme ainsi n'ayant pas été isolé, nous avons entrepris l'étude de cette décomposition et fait réagir sur l'aurothiosulfate de sodium, l'acétate neutre de plomb, puis le nitrate.

Ces divers corps ont été préparés ou purifiés soigneusement.

Les expériences réalisées ont abouti aux résultats suivants :

1° Le mélange de solutions étendues d'aurothiosulfate de sodium et de nitrate de plomb, pour certaines dilutions, que nous avons précisées, fournit une liqueur finale parfaitement limpide. En traitant celle-ci par la quantité d'alcool que nous avons indiquée, on recueille

un corps jaune pâle dont la composition très constante coïncide avec celle du dérivé $S^2 O^3 Au^2$, $3 S^2 O^3 Pb$.

Si l'on opère avec des solutions concentrées, il se forme d'abord un précipité d'hyposulfite de plomb. La proportion de soufre ainsi éliminée représente le quart de la quantité de cet élément contenu dans l'aurothiosulfate. La totalité de l'or reste cependant en solution et à l'état dissimulé. En essayant d'isoler la combinaison dans laquelle ce métal est engagé, par précipitation alcoolique de la liqueur mère, nous avons obtenu un sel jaune pâle. Celui-ci ne présente pas les caractères d'un corps nettement défini, il possède cependant une composition voisine de celle qui correspond à la formule $S^2 O^3 Au^2$, $2 S^2 O^3 Pb$.

2° Avec l'acétate neutre de plomb, l'aurothiosulfate de sodium donne aussi un produit insoluble qui, en solutions concentrées, est une combinaison d'hyposulfite de plomb avec de l'acétate $2 S^2 O^3 Pb$, $(CH^3 CO^2)^2 Pb$. Le sel d'or perd ainsi le quart de son soufre. Si l'on ajoute ensuite de l'alcool à la liqueur mère filtrée, on isole un corps blanc qui est toujours souillé par la présence d'une certaine quantité d'acétate et parfois de sels basiques.

Avec des solutions diluées, il se forme encore un précipité, mais celui-ci est très faible. Ce composé, ainsi que le produit séparé par précipitation alcoolique, paraît être un sel de plomb basique exempt d'acétate,

Si cette réaction ne peut être utilisée pour préparer un aurothiosulfate de plomb pur, elle est cependant intéressante, car elle confirme certains résultats obtenus avec le nitrate.

3° Diverses expériences ont permis de constater qu'un aurothiosulfate métallique est susceptible de perdre parfois l'une des quatre molécules d'hyposulfite qui entre dans sa constitution et que, malgré cela, le métal précieux reste dissous et à l'état dissimulé. Ces faits paraissaient indiquer l'existence d'aurothiosulfates qui contiendraient moins de trois molécules d'hyposulfite de plomb. Nous avons, en effet, recueilli des produits dont la constitution était assez proche de celles qui correspondent aux formules $S^2 O^3 Au^2$, $2 S^2 O^3 Pb$ et $S^2 O^3 Au^2$, $S^2 O^3 Pb$. L'existence de ces derniers composés définis ne peut être suffisamment démontrée par nos essais. Par contre de nombreuses expériences ont très nettement indiqué que le sel qui se forme le plus souvent et dans des conditions, du reste très différentes, est le composé $S^2 O^3 Au^2$, $3 S^2 O^3 Pb$. Nous sommes donc autorisé à considérer celui-ci comme un corps nettement défini.

4° Les propriétés du sel isolé rappellent celles des aurothiosulfates métalliques déjà connus. L'étude de la décomposition de ce corps par les différents réactifs a permis de constater que le produit était homogène et ne paraissait pas correspondre à un mélange; que l'or

était à l'état dissimulé et fixé à un atome de soufre. Nous avons, en effet, observé que, dans la majorité des cas, le métal précieux est insolubilisé par les réactifs à l'état de sulfure. Dans ce complexe, l'existence du radical hyposulfureux doit également être admise. En milieu acide, la destruction du composé donne un précipité de soufre et un dégagement d'anhydride sulfureux; mais, contrairement à ce qui se passe pour les hyposulfites, il se forme toujours une proportion élevée de sulfate.

La représentation du complexe aurothiosulfurique par le schéma suivant $(S^2 O^3 Au)^2 Pb$, qui conduit à envisager l'aurothiosulfate de plomb comme un sel double $(S^2 O^3 Au)^2 Pb \cdot 2 S^2 O^3 Pb$, paraît s'accorder au mieux avec les faits que nous avons relatés. Elle permet de comprendre qu'une molécule d'hyposulfite de plomb peut être facilement éliminée, alors que le métal précieux demeure en solution et à l'état dissimulé.

Bibliographie

1. FORDOS et GÉLIS, *Ann. Ch. Ph.*, 1845, (3), **13**, 394.
2. M. PICON, *Bull. Soc. Chim.*, 5^e série, t. **2**, p. 641, 1935.
3. HIMLY, *Lieb. Ann.*, 1846, **59**, 95.
4. BODNAZ, *Z. Anal. Chem.*, **53**, 37, 1914.
5. BROWN, *Am. Ch. Soc.*, p. 958, t. **49**, 1927.
6. MOISSAN, p. 640, t. V.
7. MAC CLUSKEY et EICHELBERGER, *Am. Chem. Soc.*, t. **48**, p. 136-139, I, 1926; *Bull. Soc. Chim*, 40, 1926, p. 444.
8. ETABLISSEMENTS MARRET, BONNIN, LEBEL et GUIEN, France, B. F., n° 752, 135, dem. 8 mars 1933, délivré 10 juillet 1933; *Ch. et Ind.* fév 1935, p. 398.
9. LEMOULT, *C. R.* **139**, 422, 1904.
10. FOGH, *Ann. Chim. Phys.* [6], **21**, 43. 1890.

11. SCHULTZ, Ann, Physik, Chem., **133**, 137, 1868.
12. DONK, Chem. Weekbl., **13**, 92, 1916.
13. BECK et STEGMÜLLER, Arb. K. Gesund. Amt. **34**, 447, 1910.
14. HUYBRECHTS et RAMELOT, Bull. Soc. Chim. Belg., **36**, 239, 1927.
15. DITTE, Ann. Chim. Phys., [5], **14**, 190, 1878.

Vu :

Paris, le 21 décembre 1937.

Le Doyen de la Faculté,

PAUL GUERIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

G. ROUSSY.

Table des Matières

INTRODUCTION	11
CHAPITRE I ^{er} — Préparation de l'aurothiosulfate de sodium	15
CHAPITRE II — Procédés de dosage utilisés	19
CHAPITRE III — Recherches sur la préparation de l'aurothiosulfate de plomb	23
A. Action de l'acétate neutre de plomb sur l'aurothiosulfate de sodium	25
B. Action du nitrate de plomb sur l'aurothio- sulfate de sodium	37
CHAPITRE IV — Propriétés de l'aurothiosulfate de plomb	57
CONCLUSIONS	103
BIBLIOGRAPHIE	107

IMPRIMERIE LOUIS JEAN, GAGLIANICO - PÉRIODIQUES
PUBLICATIONS LITTÉRAIRES & SCIENTIFIQUES

